



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1888.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XV.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Augustins, 55.

1888

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SPECTRES DES BANDES ULTRA-VIOLETS DES MÉTALLOIDES AVEC UNE FAIBLE DISPERSION;

PAR M. DESLANDRES.

INTRODUCTION.

La Spectroscopie (de *spectre* et σκοπεῖν, examiner) est une branche de la Physique, qui est toute nouvelle, mais dont l'importance a grandi rapidement. L'étude des spectres a conduit, en effet, à une méthode nouvelle d'analyse qualitative des corps simples, fondée sur le seul examen de la lumière émanée des corps, et qui a donné les résultats les plus merveilleux. Dans les laboratoires de Chimie, cette méthode permet de reconnaître la moitié au moins des corps simples, plus facilement, plus sûrement, que la méthode chimique ordinaire; elle a conduit à la découverte de corps nouveaux; en Astronomie, elle fait connaître la composition chimique et même les mouvements des astres les plus éloignés.

Ces applications ont une importance capitale et justifient pleinement les recherches nombreuses entreprises depuis trente ans dans cette direction. Cependant la Spectroscopie ne doit pas être limitée toujours à l'analyse spectrale proprement dite: elle serait maintenue dans un cadre étroit, si elle était toujours restreinte à la recherche qualitative des corps simples; elle a en réalité une portée plus

grande, un champ d'action plus étendu. Chaque corps composé, en effet, a son spectre spécial, caractéristique, de même que chaque corps simple; et le spectre, qui définit complètement le corps, simple ou composé, doit porter en lui la trace sinon la cause des autres propriétés distinctives, physiques et chimiques. Cette induction est en accord avec les idées actuellement régnantes qui ramènent à des mouvements moléculaires un grand nombre de phénomènes et, en particulier, les phénomènes chimiques. Le spectre d'un corps, qui représente l'ensemble des vibrations pendulaires qui l'animent, a donc une importance toute particulière; et il est légitime d'espérer que la Spectroscopie fournira un jour des données précieuses sur la constitution intérieure des corps, et aussi sur la nature de la lumière et de la chaleur et sur leurs relations avec l'électricité.

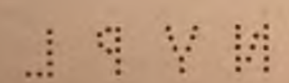
Cette opinion sur les conséquences futures des études spectroscopiques n'est pas nouvelle ([1]); mais elle a été, pour moi, constamment un soutien dans des recherches assurément longues et pénibles; aussi convenait-il de la présenter dès le début.

Mais la Spectroscopie ne sera réellement utile pour la solution de ces grands problèmes que lorsque l'observation des faits sera suffisamment avancée. Or l'étude expérimentale des spectres est seulement commencée; et l'examen rapide des résultats déjà obtenus montrera des lacunes nombreuses et importantes.

Les spectres, d'après leur aspect avec une faible dispersion, ont été divisés, dès le début, en deux grandes classes : les spectres de lignes et les spectres de bandes, les spectres continus étant mis à part. Cette division

---

([1]) On peut citer, par exemple, cette remarque de Fresnel : Si quelque chose doit contribuer puissamment à nous révéler les secrets de la constitution intérieure des corps, c'est l'étude approfondie des phénomènes de la lumière.



a été confirmée par des différences d'origine. Les spectres de lignes, en effet, sont attribués, en général, à des corps simples, et les spectres de bandes à des corps composés, ou à des corps simples assimilables à des corps composés par leur constitution. Or, les spectres de lignes offrent un petit nombre de raies, et sont obtenus aisément intenses avec l'étincelle et l'arc électrique. Les spectres de bandes, au contraire, sont difficiles à produire, et, de plus, sont complexes et peu intenses. Aussi l'attention des observateurs s'est-elle portée toujours de préférence sur les spectres de lignes.

Les spectres de lignes sont les seuls qui aient été étudiés complètement, et encore l'étude s'est-elle bornée, au début, à la région lumineuse qui est la plus facile à observer. Le relevé des raies lumineuses caractéristiques a fourni des éléments suffisants pour la recherche qualitative des corps par le spectroscope; mais, lorsqu'on a voulu aborder d'autres questions importantes, telles que la loi de succession des raies spectrales d'un même corps ou la comparaison entre les spectres de corps analogues au point de vue chimique, les données expérimentales ont été le plus souvent insuffisantes (¹). La région lumineuse, de λ400 ou N250 à λ800 ou N125 (²), est, en effet, trop peu étendue; elle n'est qu'une faible portion du spectre total qui s'étend au moins depuis λ185,00 ou N540, limite

(¹) Cependant M. Lecoq de Boisbaudran, avec les spectres lumineux seulement, et en s'appuyant sur un petit nombre d'exemples, est parvenu à entrevoir et à poser des lois importantes. Mais les spectres ultra-violets ont été nécessaires pour vérifier nettement et préciser ces lois.

(²) L'échelle des longueurs d'onde est généralement adoptée; mais, pour des raisons majeures, dans le présent travail on a choisi l'échelle des nombres de vibrations. Aussi, pour la commodité, les radiations seront données à la fois en longueurs d'onde λ et en nombres de vibrations N.

ultra-violette de M. Cornu, jusqu'à λ30000 ou N3,33, limite infra-rouge de M. Langley.

L'étude des autres régions du spectre est en réalité nécessaire; mais la partie infra-rouge, la plus large des trois, est peu accessible à l'observation, bien que M. H. Becquerel, avec son appareil spécial, ait pu donner la longueur d'onde de plusieurs raies métalliques intenses. La région ultra-violette, au contraire, malgré certaines difficultés spéciales, se prête actuellement à une étude complète; et les plaques photographiques nouvelles, extrêmement sensibles, permettent d'y reconnaître les radiations les plus faibles.

Les premiers spectres de lignes ultra-violets en longueurs d'onde ont été relevés par M. Mascart, qui a fait même, à cette occasion, une remarque importante sur la constitution des spectres. Puis successivement les spectres ultra-violets de tous les métaux ont été obtenus dans les conditions les plus diverses, et l'étendue des spectres observés a été plus que doublée. Les recherches de MM. Liveing et Dewar, et surtout de M. Cornu, ont alors conduit à reconnaître nettement dans la plupart des spectres métalliques une loi simple de succession des raies, déjà entrevue par M. Lecoq de Boisbaudran. Peu après, le professeur Balmer a indiqué une formule simple qui représente exactement cette loi.

Je fus vivement frappé par ces résultats importants, que je pus constater moi-même au laboratoire de M. Cornu, à l'École Polytechnique. Je me proposai alors d'étudier aussi au point de vue de la répartition des raies les spectres de bandes lumineux et ultra-violets qui, pour les raisons indiquées ci-dessus, avaient toujours été un peu négligés. Dans la région ultra-violette, en particulier, deux spectres de bandes seulement (vapeur d'eau et cyanogène) avaient donné lieu à une publication.

Les spectres de bandes ultra-violets des métalloïdes ([1]) furent donc étudiés par la Photographie : d'abord avec un appareil peu dispersif qui donne le spectre dans son ensemble, ensuite avec des appareils de dispersion de plus en plus grande qui assurent la résolution complète en raies fines.

Le présent Mémoire présente les premiers résultats de cette étude, obtenus en grande partie avec une faible dispersion. Il est précédé, suivant l'usage, par un résumé succinct des travaux antérieurs sur les spectres ultra-violets.

TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LES SPECTRES ULTRA-VIOLETS.

Trois périodes. — Si l'on considère l'ensemble des travaux sur les spectres ultra-violets, on est conduit à distinguer trois périodes ou trois phases successives.

La première période est la période de reconnaissance : on découvre une région nouvelle encore inexplorée que l'on examine seulement dans son ensemble.

La deuxième période se distingue de la précédente par des mesures précises, les appareils restant à peu près les mêmes ; les dimensions et les limites du terrain sont déterminées avec certitude et les spectres sont relevés, non plus à une échelle arbitraire, mais à l'échelle naturelle des longueurs d'onde.

Enfin une troisième phase se dessine bientôt, caractérisée par un perfectionnement notable des moyens mis à la disposition de l'observateur pour l'étude des spectres en général et des spectres ultra-violets en particulier.

([1]) La plupart des spectres de bandes sont dus, en effet, ou à des métalloïdes ou à des corps composés comprenant un métalloïde.

PREMIÈRE PÉRIODE.

Ritter, Wollaston, Herschel, Edmond Becquerel. L'existence de rayons plus réfrangibles que le violet extrême ou de rayons ultra-violets paraît avoir été reconnue pour la première fois par Ritter ([1]). Wollaston ([2]), à peu près au même moment (1802), dans le Mémoire sur les raies noires du spectre solaire, annonça que l'altération du chlorure d'argent s'étendait au delà du violet, sur une longueur à peu près égale à celle du spectre visible. Quarante ans plus tard, Herschel ([3]) reprit la question et constata que ces rayons plus réfrangibles que le violet ne sont pas complètement invisibles et les appela rayons lavande; mais il ne signala pas l'existence de raies obscures dans cette partie supplémentaire.

C'est à M. Edmond Becquerel ([4]) que revient l'honneur d'avoir reconnu l'existence de raies inactives dans le spectre solaire ultra-violet, qu'il observait à la fois avec l'œil et une plaque photographique. Il a démontré, le premier, l'identité des raies noires distinguées par l'œil et des raies noires reconnues snr les surfaces impressionnées.

Stokes. — En 1852, Stokes ([5]) indiqua un moyen nouveau de déceler les raies ultra-violettes invisibles. Il découvrit que ces raies ultra-violettes avaient la propriété de rendre fluorescentes un grand nombre de substances et, en particulier, une dissolution de sulfate de quinine, la teinture de curcuma et les verres d'urane. Il suffit alors de placer une de ces substances au point où les rayons

---

([1]) *Annales de Gilbert*, t. XII, p. 409 (Mémoire de 1801 à 1802, publié en 1803); *Journal de Physique*, t. LVII, p. 409 (1803).

([2]) *Philosophical Transactions*, t. XCII, 1802.

([3]) *Philosophical Transactions*, 1840.

([4]) *Bibliothèque universelle de Genève*, t. XL, 1842.

([5]) *On the change of refrangibility of light* (*Phil. Transactions for* 1852, p. 463) et *On the long spectrum of electric light*; by G. STOKES (*Phil. Transactions*, 1862).

ultra-violets forment leur foyer, pour les rendre visibles. Ce procédé simple, d'une application facile, a permis à Stokes de faire les découvertes suivantes : 1° les verres ordinaires en crown et flint absorbent la majeure partie des rayons ultra-violets; le quartz est, de tous les corps transparents, celui qui les laisse passer le plus facilement; 2° le spectre solaire prismatique ultra-violet est deux fois plus étendu que le spectre visible. Le spectre ultra-violet de l'arc électrique contient des raies beaucoup plus réfrangibles que le spectre solaire.

Helmholtz, Esselbach, oculaire fluorescent. — Tous les observateurs, après Stokes, se sont servis de prismes et de lentilles de quartz et ont pu ainsi étudier la région ultra-violette sur une grande étendue. C'est avec des appareils en quartz que Helmholtz [1], puis Esselbach [2], ont observé le spectre solaire. Ils n'ont pas eu recours à la Photographie et se sont servis simplement de l'œil, avec ou sans dissolution de sulfate de quinine. Avec l'œil seul, les mesures sont plus faciles, mais sont très fatigantes à cause de la faible intensité des rayons lavande. L'addition d'un corps fluorescent est avantageuse, car le spectre total peut être étudié, et l'intensité, tout en restant faible, est cependant suffisante. Aussi cet artifice simple est-il employé encore couramment, au moins pour les premiers essais. Il est utilisé dans un spectroscope spécial, dit *spectroscope à oculaire fluorescent*, qui a été imaginé par M. Baille et perfectionné par M. Soret.

Emploi général de la Photographie. — Cependant la Photographie avait fait dans l'intervalle de grands progrès, et le procédé au collodion humide était devenu d'un usage courant. La plaque photographique exige une manipulation spéciale, mais elle donne une image fidèle que l'on

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. XCIV; *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLIV.
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. XLVIII.

peut étudier ensuite à loisir. Aussi la plupart des recherches suivantes sur les spectres ultra-violets ont-elles été faites avec le secours de la Photographie, les plaques ordinaires étant sensibles pour la majeure partie des rayons invisibles.

Becquerel, Draper, Miller. — La première photographie du spectre solaire a été faite en 1840 par M. Edmond Becquerel, qui plus tard, fait merveilleux, est parvenu à photographier toutes les couleurs du spectre visible avec leur teinte spéciale. A l'étranger, Draper (¹) et surtout Miller (²) ont étudié aussi par la Photographie les spectres ultra-violets. Avec un spectroscope à un seul prisme, et une étincelle d'induction renforcée par un condensateur, Miller a obtenu les spectres d'émission de presque tous les corps et les spectres d'absorption d'un grand nombre de substances solides, liquides ou gazeuses. Il a reconnu aussi la transparence pour les rayons ultra-violets du spath fluor et du spath d'Islande, c'est-à-dire de deux substances utilisables pour les appareils optiques. Mais les spectres publiés manquent de netteté et d'ailleurs sont rapportés à une échelle arbitraire; ils donnent seulement une idée générale des propriétés des corps dans la région ultraviolette.

DEUXIÈME PÉRIODE.

Mesures précises; spectre solaire ultra-violet de M. Mascart. — Ce Mémoire de Miller clôt la série des travaux préliminaires, qui ont eu pour objet la reconnaissance générale de la nouvelle région. Les observateurs suivants se proposeront de faire une œuvre définitive; les spectres seront obtenus avec une grande netteté et rapportés à

(¹) *Philosophical Transactions*, 1859.

(²) *Philosophical Transactions*, 1862 : *On the photographic transparency of various bodies and the photographic effects of metallic and other spectra, obtained by means of the electric spark.*

l'unité naturelle des longueurs d'onde. Cette voie nouvelle, caractérisée par des mesures précises, est ouverte par M. Mascart ([1]) qui, le premier, a publié un spectre solaire ultra-violet offrant un nombre considérable de raies, et a déterminé en longueurs d'onde les raies principales. Il s'est servi d'un goniomètre de Babinet, de lentilles de quartz de $0^m,25$ de distance focale et d'un prisme de spath, taillé parallèlement à l'axe, dont le rayon ordinaire offre une dispersion double de celle du quartz. Pour la photographie, l'oculaire est remplacé par une petite chambre photographique dont la plaque (collodion humide) est très voisine du réticule, sans toutefois le toucher. Le réticule porte ombre sur la plaque et donne lieu à une croix blanche qui repère la plaque par rapport au cercle gradué du goniomètre.

La grande difficulté des mesures directes avec la Photographie consiste dans la nécessité d'employer un procédé spécial pour rapporter la plaque au goniomètre. Le moyen de M. Mascart, qui dérive immédiatement de celui employé pour les raies lumineuses, est l'un des plus simples; d'autres ont été employés et seront décrits plus loin.

M. Mascart a fait ainsi un dessin du spectre solaire prismatique ultra-violet comprenant au moins sept cents raies et rapporté à un prisme naturel bien défini; les indices du quartz et du spath, par la méthode des visées à droite et à gauche, ont été déterminés avec une grande exactitude pour les raies principales.

Pour la mesure des longueurs d'onde, il s'est servi d'un réseau fonctionnant par transmission et, par des épreuves faites à droite et à gauche, il a obtenu les longueurs d'onde des raies principales lumineuses et ultra-violettes; l'erreur possible est inférieure au $\frac{1}{10000}$ de la longueur d'onde,

([1]) Thèse du Doctorat, 1864. *Recherches sur le spectre solaire ultra-violet. Détermination des longueurs d'onde des rayons lumineux et ultra-violets.*

malgré les imperfections du réseau qui donnait trois images d'une même radiation dans le même spectre. L'accord entre les nombres de M. Mascart et ceux d'Angström est d'ailleurs complet dans la région qui leur est commune.

Spectre ultra-violet du cadmium de M. Mascart. — M. Mascart (¹) étudia ensuite avec le même appareil le spectre ultra-violet du cadmium, qui est très intense et s'étend bien au delà du spectre solaire (la dernière raie solaire de M. Mascart a pour longueur d'onde λ295-N338,98.) Douze épreuves avec les lentilles de quartz non achromatiques et un réseau fonctionnant par réflexion furent nécessaires pour obtenir le spectre entier. La dernière raie mesurée, ou la raie Cd25, a pour longueur d'onde 221,71-N451,04. D'où cette conclusion importante : la région ultra-violette, à l'échelle des longueurs d'onde, a la même étendue que la région lumineuse, chacune représentant un octave. Le spectre du cadmium de M. Mascart a été beaucoup employé ensuite comme spectre de comparaison pour la mesure des longueurs d'onde.

Spectre solaire ultra-violet en longueur d'onde, par M. Cornu. — Cependant, peu après, Angström publiait son grand travail sur le spectre solaire lumineux, et faisait adopter par tous les physiciens, pour la représentation des spectres, l'échelle des longueurs d'onde, à la place de l'échelle arbitraire introduite par Bunsen et Kirchhoff. Il convenait de construire une carte du spectre solaire ultra-violet en longueur d'onde qui prolongerait la Carte d'Angström. M. Cornu entreprit cet important travail (²) et reprit à son tour, complètement, par la Photographie, l'étude du spectre solaire ultra-violet. Le dessin qui résume les observations, non seulement donne les raies

---

(¹) Mascart, *Recherches sur la détermination des longueurs d'onde* (*Annales de l'École Normale*, 1867).

(²) *Annales de l'École Normale supérieure*, t. III (1874) et t. IX (1880).

ultra-violettes en longueur d'onde, mais encore présente les résultats de la comparaison avec les spectres des éléments terrestres, ainsi que dans la carte d'Angström.

Les principaux appareils employés ont été un grand goniomètre de Brunner, donnant les trois secondes, un prisme de flint, un prisme de spath d'Islande et plusieurs réseaux utilisés par transmission et réflexion, avec des lentilles achromatiques de $0^m,45$ dedistance focale environ.

La méthode employée pour repérer la plaque photographique diffère de celle employée par M. Mascart: elle consiste à obtenir sur la plaque, sans changement du tirage, d'abord le spectre à relever, puis deux images différentes du rayon réfléchi, pour deux positions différentes de la lunette déterminées par le goniomètre. Cette méthode, dite des *repères,* suppose l'emploi de lentilles achromatiques.

Le travail est divisé en deux Parties : la première Partie, qui comprend le spectre solaire de *h* à O, a été faite avec des lentilles ordinaires en crown-flint; l'autre Partie, qui comprend les rayons plus réfrangibles que O, a été obtenue, d'une part, avec des lentilles de quartz, d'autre part, avec des lentilles achromatiques de quartz et spath d'Islande, construites spécialement pour ce travail. Les lentilles achromatiques, non seulement permettent l'emploi de la méthode des repères, mais ont l'avantage de donner le spectre total avec netteté en un petit nombre d'épreuves.

La première partie de *h* à O offre, avec le spectre d'Angström, une partie commune de *h* à H; mais, dans le travail de M. Cornu, cette partie commune est plus complète; ce progrès tient non pas à une plus grande dispersion, mais à la sensibilité des plaques photographiques, supérieure à celle de l'œil dans cette région. Le résultat montre nettement l'avantage de la Photographie pour l'étude des rayons violets.

La deuxième partie du spectre est la plus difficile, surtout à cause de la faiblesse des rayons les plus réfrangibles. Elle a pu être relevée complètement, grâce à la perfection des conditions optiques dans les appareils employés. L'emploi d'une lentille spéciale pour concentrer les rayons sur la fente et l'usage du spectre du fer obtenu par l'arc électrique ont permis de déterminer en longueurs d'onde avec les réseaux des raies importantes dans toute l'étendue du spectre. Ces longueurs d'onde ont servi au calcul des constantes pour la formule d'interpolation adoptée $(x-a)(y-b)-c^2=0$; et les déviations prismatiques ont pu ainsi être transformées pour le spectre tout entier en longueurs d'onde.

Le dessin de M. Cornu, de O à la dernière raie U (λ295-N339), comprend au moins 800 raies, le nombre des raies, pour une même largeur du spectre, étant plus grand que dans la Carte d'Angström; de plus, il indique les coïncidences observées entre les raies solaires et les spectres de huit corps simples.

Limite du spectre solaire variable avec la hauteur du Soleil. — Absorption des rayons ultra-violets par l'air. — Cependant, au cours des recherches précédentes, M. Cornu fut conduit à faire une remarque importante [1]. L'air ordinaire absorbe les rayons ultra-violets et cette absorption a une grande influence, car elle impose une limite aux spectres observés dans l'air.

M. Cornu constate, en effet, dès le début, que la limite ultra-violette du spectre solaire est variable avec la hauteur du soleil, c'est-à-dire avec l'épaisseur de l'air traversé. C'est ainsi que dans une même journée la limite extrême, qui est à midi λ295-N339, descend à λ315-N317 vers 5^h du soir environ. Cette diminution ne peut s'expliquer que par une absorption due aux gaz de l'atmosphère. Mais

(1) *Comptes rendus;* 1879 et 1880.

M. Cornu, poussant plus loin encore l'analyse de ce phénomène d'absorption, représente par une formule empirique la relation qui lie la hauteur du Soleil à la longueur d'onde limite, et la discussion de cette formule le conduit aux conséquences suivantes : 1° la fonction a^λ, qui représente pour l'air la série des coefficients d'absorption, est une exponentielle d'exponentielle, c'est-à-dire une fonction variant avec une extrême rapidité (¹); 2° il doit exister des radiations de longueurs d'onde assez petites pour être absorbées par quelques mètres d'air. Et même il déduit de la formule par extrapolation que 1^m d'air doit arrêter la radiation de longueur d'onde 185-N540. Or, ce dernier résultat, dû à l'étude complète des conditions de l'absorption vers λ300-N333, fut vérifié complètement par l'expérience.

Les rayons les plus réfrangibles qui, jusqu'alors, avaient pu être photographiés, étaient les dernières raies du zinc (26, 27, 28 et 29, notation de M. Soret), obtenues par Miller en 1862; plus tard, M. Soret reconnut avec l'oculaire fluorescent dans l'étincelle d'induction de l'aluminium des raies encore plus réfrangibles, auxquelles il donna les numéros 30, 31, 32. Or M. Cornu, avec des objectifs achromatiques en quartz et spath fluor, et un réseau Rutherfurd, parvint à photographier au collodion humide et à mesurer en longueur d'onde ces raies très réfrangibles. Et l'une des raies 32 de l'aluminium a pour longueur d'onde justement 186,22-N536,9 [illegible] (²).

Or M. Cornu put constater directe[illegible] que cette raie 32 est absorbée complètement p[illegible]es mètres

(¹) M. Cornu a vérifié aussi cette loi pour d'[illegible]ances absorbantes liquides et solides. — Voir *Comp[illegible] [illegible]l'Association française pour l'avancement des [illegible]*

(²) Pour photographier ces [illegible] [illegible]marquer M. Cornu, il faut avoir soin de la[illegible] [illegible] l'eau pure, pour enlever les dernières [illegible] [illegible]be énergiquement ces radiations très [illegible]

d'air, et qu'elle devient de plus en plus intense lorsque l'épaisseur d'air traversée diminue progressivement; dans les mêmes conditions, la raie 30 ne varie pour ainsi dire pas.

Ainsi l'air absorbe les radiations très réfrangibles, et cette absorption, qui suit la même loi dans toute l'étendue du spectre ultra-violet, a pour effet, d'une part, d'arrêter les rayons solaires plus réfrangibles que λ295-N339, d'autre part, de limiter le spectre ultra-violet à la longueur d'onde 185-N540 environ.

Cet important travail fixe donc l'étendue du spectre ultra-violet observable dans les conditions normales, et à ce point de vue méritait une analyse détaillée.

Spectres ultra-violets du magnésium, du cadmium, du zinc et de l'aluminium. — Presqu'en même temps [1], M. Cornu publia les longueurs d'onde des principales raies du magnésium, du cadmium, du zinc et de l'aluminium obtenues avec un réseau Rutherfurd. Les raies de ces métaux, réunies ensemble, sont réparties à peu près uniformément dans le spectre ultra-violet tout entier et peuvent servir, par suite, à l'établissement de formules d'interpolation pour la détermination des longueurs d'onde d'un spectre ultra-violet quelconque, à la condition toutefois que la dispersion de l'appareil employé ne soit pas trop grande.

Tels sont, en résumé, les travaux publiés en France sur les spectres ultra-violets jusqu'en l'année 1880. Ces travaux, qui ont fourni tous les éléments nécessaires à l'étude complète du spectre ultra-violet, ont précédé notablement les recherches similaires faites à l'étranger et les ont certainement facilitées.

---

[1] A. Cornu, *Détermination des longueurs d'onde des radiations très réfrangibles du magnésium, du cadmium, du zinc et de l'aluminium* (*Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève*, 1879).

TROISIÈME PÉRIODE.

Perfectionnement des réseaux et des plaques. — Mais, avant de faire la description succincte de ces Mémoires étrangers, je crois devoir signaler de suite un perfectionnement notable des moyens mis à la disposition des observateurs pour l'étude des spectres en général, et surtout des spectres ultra-violets, et qui date à peu près de cette époque. Cette amélioration est due à la construction de réseaux de beaucoup supérieurs aux réseaux anciens (il faut citer, en particulier, les réseaux Rutherfurd et Rowland) et à la fabrication courante des plaques très sensibles au gélatinobromure d'argent. Les réseaux employés par MM. Mascart et Cornu, pour l'étude du spectre solaire, avaient une dispersion faible et une petite surface; de plus, les spectres diffractés étaient peu intenses, et cet inconvénient était grave avec les plaques au collodion humide employées, dont la sensibilité est relativement faible. Aussi c'est grâce à l'emploi d'un réseau Rutherfurd, qui donne avec une faible surface des spectres diffractés très purs et très intenses, que M. Cornu a pu photographier les raies très réfrangibles de quelques métaux. Mais les réseaux Rowland, que l'Université de John Hopkins, de Baltimore, a offerts gracieusement à plusieurs laboratoires, sont supérieurs à tous les autres par la grandeur de la surface, le nombre des traits par millimètre et la proportion de lumière diffractée.

Les nouveaux réseaux conviennent très bien pour l'étude du spectre ultra-violet, au moins dans la partie la moins réfrangible. La lumière diffractée par eux est, il est vrai, moins intense que la lumière réfractée par les prismes. Mais ce défaut est compensé par la grande sensibilité des plaques à la gélatine.

Le progrès réalisé dans les appareils dispersifs et les plaques photographiques marque une troisième période

dans les recherches sur les spectres ultra-violets; mais pour la commodité de l'exposition, ou pour suivre l'ordre des publications, certains travaux qui dépendent de la seconde période ont été décrits dans la troisième, ou inversement.

Mémoires publiés en Angleterre sur la région ultra-violette.

Cependant, après le spectre solaire de M. Cornu, des Mémoires nombreux et importants ont été publiés en Angleterre sur la région ultra-violette.

Lockyer et Rand-Capron. — En suivant l'ordre chronologique, il faut citer les travaux de MM. Lockyer et Rand-Capron, qui ont porté principalement sur la région du spectre, entre la raie lumineuse F et la raie ultra-violette O, c'est-à-dire sur la région photographiable, avec des appareils en verre. Lockyer est l'un des premiers qui aient employé les plaques au gélatinobromure pour l'étude des rayons lumineux les plus réfrangibles; il a publié des spectres de toutes sortes et en particulier une Carte très complète du spectre solaire dans le voisinage de H.

Rand-Capron (1) a étudié par la photographie les spectres des métaux et de quelques métalloïdes, et il a publié les reproductions photographiques exactes, mais agrandies, de ses propres épreuves. Ces reproductions sont très belles et mettent sous les yeux du lecteur le spectre lui-même, tel qu'il a été observé dans le laboratoire; aussi sont-elles à bien des égards supérieures à un dessin quelconque. Il s'est servi aussi d'un appareil en quartz et est allé dans l'ultra-violet jusqu'à la raie solaire P (λ33o-N3o3). Mais les spectres de Capron sont rapportés à une échelle arbitraire, et, d'ailleurs, la physionomie des spectres est souvent gâtée par des impuretés.

---

(1) RAND-CAPRON, *Photographied spectra*. London, 1877.

Huggins. — Spectre ultra-violet de l'hydrogène. — Dans un ordre d'idées différent, le Dr Huggins [1], après avoir étudié les spectres lumineux des étoiles, poursuivit ses recherches dans la région ultra-violette. Il s'est servi d'appareils en quartz et de plaques au gélatino-bromure; il a obtenu de $\lambda 450$-N222 à $\lambda 300$-N333 les spectres d'un grand nombre d'étoiles.

Les étoiles blanches ont un spectre lumineux très simple constitué presque uniquement par les quatre raies de l'hydrogène C, F, G′, *h*. Ces mêmes étoiles ont un spectre ultra-violet très simple aussi et encore plus remarquable, formé par 10 raies dont les intervalles décroissent régulièrement et continuent d'une manière frappante les intervalles des raies lumineuses de l'hydrogène. Le Dr Huggins émit l'opinion que ces raies ultra-violettes étaient dues à l'hydrogène. La première raie ultra-violette fut, en effet, retrouvée par Lockyer dans un tube à hydrogène, les deux suivantes par Vogel; enfin M. Cornu, plus tard, en éliminant du tube spectral toutes les impuretés, est parvenu à obtenir la série stellaire tout entière et à vérifier complètement le résultat annoncé par Huggins.

Cette importante découverte est l'une des plus curieuses que l'histoire des Sciences puisse enregistrer; elle montre bien, d'ailleurs, le caractère spécial des études spectroscopiques; le spectre de l'hydrogène, du corps le plus important de la nature, a été reconnu pour la première fois dans la lumière de corps placés à des milliards de lieues de notre planète.

Liveing et Dewar. — Les recherches du Dr Huggins se rapportent surtout à l'Astronomie physique; mais les Mémoires de MM. Liveing et Dewar, qu'il faut citer ensuite, sont consacrés à la Spectroscopie pure. L'œuvre de MM. Liveing et Dewar est considérable, surtout dans la région

---

[1] *Philosophical Transactions*, 1881.

ultra-violette : elle comprend toute une série de Mémoires qui sont relatifs aux spectres ultra-violets de la vapeur d'eau et du cyanogène, au renversement des raies, aux spectres lumineux des métaux alcalins dans l'arc électrique, au spectre lumineux et ultra-violet du magnésium ([1]). Le dernier de tous et le plus important, inséré dans les *Philosophical Transactions*, offre les spectres ultra-violets de quinze métaux dans l'arc électrique déterminés en longueurs d'onde de λ410-N244 à λ210-N476.

La première Partie de ce Mémoire est consacrée à la mesure directe en longueurs d'onde des spectres du fer et du cuivre choisis comme spectres de comparaison avec un réseau Rutherfurd et des lentilles de quartz. La méthode employée par eux pour repérer la plaque diffère des précédentes. Après une première épreuve, la plaque est retournée de 180° dans son plan autour de l'axe optique, et une deuxième épreuve du même spectre, placée tout contre la première, est obtenue sur la plaque retournée. Le tirage variable de la lunette est, d'autre part, mesuré exactement.

La deuxième Partie donne les spectres des autres corps obtenus avec un spectroscope à prismes (deux lentilles de quartz et trois prismes de spath, un de 60° et deux de 30°) de dispersion relativement grande. Les résultats de cette dernière étude seront examinés plus loin.

Hartley et Adeney. — L'année suivante, Hartley et Adeney ([2]) donnent les spectres ultra-violets de l'air et de seize métaux, obtenus avec une étincelle d'induction renforcée par un condensateur et complètent ainsi le tra-

---

([1]) *Proceedings of the royal Society*, t. XXVIII à XXXVI. — *On the ultra-violet spectra of the elements* (*Philosophical Transactions*, 1883).

([2]) *Measurement of the wawelenghts of lines of high refrangibility in the spectra of the elementary substances*; by Hartley and Adeney, (*Philosophical Transactions*, 1884).

vail de Liveing et Dewar ; car les raies d'un même métal dans l'arc électrique et dans l'étincelle d'induction ne sont pas, en général, exactement les mêmes. MM. Hartley et Adeney ont mesuré directement, avec un réseau Rutherfurd et des lentilles de quartz, les longueurs d'onde des raies principales et, ensuite, avec un prisme de quartz de 60°, ils ont obtenu les raies les plus faibles. La méthode employée pour repérer la plaque par rapport au réseau est analogue à celle de M. Cornu.

Spectres métalliques de M. Cornu. — A ces deux Mémoires, il faut joindre une Note plus récente de M. Cornu (¹), qui donne les raies les plus réfrangibles du thallium, de l'aluminium et de l'hydrogène et indique une analogie nette dans la loi de répartition des raies pour ces corps.

M. Cornu, d'ailleurs, avant la publication de MM. Liveing et Dewar, a obtenu les spectres ultra-violets de tous les métaux dans l'arc électrique et l'étincelle d'induction. Il s'est servi d'un spectroscope à faible dispersion formé de deux demi-prismes de quartz, lévogyre et dextrogyre de 30°, accolés, et de lentilles achromatiques en quartz et spath fluor. Les indices de ces deux corps s'unissent si heureusement, que l'on peut, en une seule épreuve, avoir, avec une netteté suffisante, tout le spectre ultra-violet de λ450-N 222 à λ200-N 500.

Le relevé de ces spectres métalliques, auquel M. Cornu a bien voulu m'associer, est terminé depuis longtemps et sera publié prochainement.

Spectres solaires de Rowland, réseaux concaves. — Enfin il faut citer, en dernier lieu, le magnifique spectre solaire du professeur Rowland, de Baltimore (²). Ce spectre a été obtenu avec un réseau concave de 7^{m} de rayon

(¹) *Comptes rendus*, 1885.

(²) *On the relative wawelenghts of the solar spectrum;* by H.-A. Rowland (*American Journal of Science*, mars 1887).

focal qui, pour la région voisine de H, avec le troisième spectre, donne un écartement des raies cinquante fois plus grand que l'appareil de M. Cornu, la finesse, il est vrai, étant moins grande. Aussi le nombre des raies est-il plus considérable. De plus, par une propriété spéciale à ces réseaux concaves, les diverses parties du spectre sont obtenues avec le même tirage de la plaque photographique par rapport au réseau ; et, comme la plaque est normale au réseau, le spectre est photographié exactement en longueurs d'onde, et à la même échelle pour toutes les positions. Le professeur Rowland a pu ainsi publier un spectre solaire en longueurs d'onde de $\lambda 579$ à $\lambda 320$, qui est la reproduction exacte, sauf agrandissement, des photographies obtenues avec son appareil. Il est inutile d'insister sur les avantages de cette nouvelle méthode ; il est seulement désirable que tous les spectres soient publiés de la même manière.

Il faut remarquer, cependant, que ces grands réseaux réclament une installation spéciale, gênante dans les laboratoires ordinaires et, de plus, exigent une lumière intense ; aussi, pour ces raisons, leur emploi pourra être assez restreint.

Résumé des travaux sur la région ultra-violette. — En résumé, dans la région ultra-violette, le spectre solaire et les spectres des métaux sont déterminés actuellement avec une grande exactitude ; seuls les spectres des métalloïdes n'ont pas encore été étudiés ; si l'on excepte les Mémoires sur l'hydrogène, la vapeur d'eau et le cyanogène qui seront exposés en détail dans le cours du présent Mémoire, ils n'ont donné lieu encore à aucune publication.

LOI DE RÉPARTITION DES RAIES MÉTALLIQUES.

Avec les relevés actuels, les spectres ultra-violets des métaux suffisent pour les reconnaître ; et même, grâce à la sensibilité du gélatinobromure et à la possibilité d'une

pose indéfinie, les raies faibles sont décelées dans la région ultra-violette plus facilement que dans la région lumineuse. Aussi doit-on, pour l'analyse spectrale proprement dite, recommander les spectres ultra-violets.

Mais, à un autre point de vue, les recherches précédentes ont été encore plus utiles ; la région soumise à l'observation ayant été doublée, on a pu examiner les spectres métalliques sur une plus grande étendue et reconnaître une loi simple de distribution des raies. Cet important résultat sera exposé succinctement.

La recherche de la loi de répartition des raies a occupé beaucoup d'observateurs, mais la place manque pour décrire tous les essais tentés.

Mascart. — Une première remarque importante est faite par M. Mascart (¹) qui constate la répétition de séries de raies semblables dans les spectres lumineux et ultra-violets de quelques métaux ; ainsi les raies du sodium se présentent par doublets, ceux du magnésium par triplets. Ce fait, signalé sur deux ou trois exemples, est, comme on le verra plus loin, un fait général.

Lecoq de Boisbaudran. Liveing et Dewar. — Presque en même temps M. Lecoq de Boisbaudran (²) présente les spectres lumineux du potassium, du rubidium et du cœsium, signale dans chacun d'eux des séries de raies dont les intervalles décroissent régulièrement, ce qui donne le même aspect général aux spectres ; et, s'appuyant sur ces quelques exemples seulement, il pose la loi suivante : « Les raies d'un spectre, loin d'être placées au hasard, sur l'échelle des longueurs d'onde, dérivent d'une ou plusieurs raies primitives formant un groupe que j'appellerai élémentaire, lequel, en subissant des augmentations et

(¹) *Comptes rendus*, 1869.

(²) *Comptes rendus*, 1869, et *Annales scientifiques de la Charente-Inférieure. Sur la constitution des spectres lumineux*, 1870.

des diminutions successives de longueurs d'onde, se répète sur l'échelle lumineuse sans changer d'aspect général. » Cette loi montre que la répartition des groupes semblables signalés par M. Mascart est à peu près la même pour tous les corps. Or, cette relation simple a été vérifiée complètement depuis par les nombreuses recherches de MM. Liveing et Dewar, dans la région ultra-violette principalement. Les relevés complets de dix spectres métalliques montrent, en effet, la répétition de séries semblables de une, deux, trois ou quatre raies, et la loi de succession de ces groupes semblables, dont les intervalles décroissent régulièrement, apparaît la même. MM. Liveing et Dewar appellent chaque série de groupes semblables *une série harmonique* (¹).

Cornu. — M. Cornu (²) arrivait aux mêmes résultats, à peu près à la même époque; mais, poursuivant plus loin l'analyse, il remarque que les raies, spontanément renversables, appartiennent en général à ces séries; de plus, il a le premier l'idée de les comparer à la série des raies de l'hydrogène, obtenues renversées par Huggins dans le spectre des étoiles, et retrouvées par lui dans les tubes spectraux. Or, les raies étant exprimées en longueurs d'onde, la série des raies de l'hydrogène est proportionnelle aux deux séries de doublets de l'aluminium et du thallium présentés comme exemples par M. Cornu. L'analogie de répartition des raies dans ces séries est précisée ainsi d'une manière nette. Aussi M. Cornu les nomme-t-il *séries hydrogéniques*.

Balmer (³). — Enfin, peu après, le professeur Balmer indique une formule simple qui représente exactement en longueurs d'onde la série des raies de l'hydrogène

---

(¹) *Philosophical Transactions*, 1884.
(²) *Comptes rendus*, 1885.
(³) *Journal de Physique*, 1886.

$h = \frac{m^2}{m^2 - 4} \times 3645$, m étant un nombre entier qui prend successivement les valeurs 3, 4, 5, ...

L'extension des recherches à la région ultra-violette pour les spectres de lignes a donc assuré la découverte d'une loi naturelle importante. Il était permis d'espérer que l'étude des spectres de bandes, poursuivie dans cette région nouvelle, donnerait aussi des résultats intéressants.

Résultats obtenus avec les spectres de bandes. — Le présent travail offre le relevé de plusieurs spectres de bandes ultra-violets : ces spectres, qui n'ont pas encore été étudiés, sont curieux par eux-mêmes ; de plus, ils ont permis de constater le fait suivant : « Les spectres de bandes offrent la répétition de séries de raies semblables. » La remarque faite par M. Mascart sur les spectres métalliques s'applique aussi aux spectres de bandes. Un Mémoire ultérieur fera connaître, pour les spectres de bandes, la loi de succession de ces séries semblables.

SPECTRES DE BANDES ULTRA-VIOLETS DES MÉTALLOÏDES.

Parmi les nombreux Mémoires sur les spectres lumineux des métalloïdes, l'un des plus importants est celui de M. G. Salet, qui présente une étude d'ensemble sur tous les métalloïdes et indique les moyens généraux à employer pour obtenir les divers spectres de lignes et de bandes ; aussi ce Mémoire a-t-il été, pour le présent travail, un guide précieux. Mais les appareils et les procédés expérimentaux de la région lumineuse doivent être modifiés pour l'étude de la région ultra-violette; car le verre ordinaire, qui forme la base des appareils, n'est pas transparent pour la majeure partie des rayons les plus réfrangibles. Cette insuffisance du verre est un obstacle sérieux

que l'on rencontre à chaque pas et constitue une des grandes difficultés de ces recherches.

J'exposerai successivement :

1° Les dispositions expérimentales adoptées pour mettre en vibration ou illuminer les corps étudiés, et éviter l'absorption des rayons ultra-violets (¹);

2° Les appareils spéciaux qui permettent d'obtenir les spectres ultra-violets;

3° Les méthodes générales adoptées pour la détermination des longueurs d'onde et nombres de vibrations.

Ensuite je décrirai chaque spectre en particulier en indiquant le mode de production, les variations suivant les circonstances, l'origine et la structure des divers groupes de bandes qui le composent.

ILLUMINATION DES CORPS.

Le procédé le plus simple d'illumination consiste à faire jaillir l'étincelle d'une bobine de Ruhmkorff entre deux électrodes du corps à étudier supposé solide et bon conducteur.

Il s'applique à la plupart des métaux, mais à un petit nombre de métalloïdes seulement, quatre sur seize. Les autres métalloïdes, ou ne sont pas solides à la température ordinaire ou sont mauvais conducteurs, s'ils sont solides. Il faut alors, dans le cas général, remplir un récipient, qui doit être en verre, du gaz ou de la vapeur à étudier, obtenus aussi purs que possible, et les illuminer par l'étincelle électrique. Mais une manipulation particulière est nécessaire et la complication augmente lorsque l'on doit opérer aux basses pressions. Ces inconvénients, joints à la faiblesse ordinaire de la lumière obtenue, à la complexité des spec-

---

(¹) Le mot *illuminer* n'est peut-être pas correct, puisque les rayons étudiés ne sont justement pas lumineux, mais je le conserve pour la commodité du langage.

tres, expliquent la préférence accordée par la plupart des observateurs aux études sur les spectres métalliques.

Forme des tubes employés, fermeture. — J'ai adopté en principe, pour le récipient en verre ou tube spectral, la forme de Plücker avec une partie capillaire fine [1] que l'on examine dans son prolongement, ce qui assure l'intensité maxima. Mais, comme le verre absorbe les radiations très réfrangibles, il a fallu ménager dans le tube sur le prolongement de la partie capillaire une ouverture, et la fermer par une lame de quartz. Les bords de l'ouverture sont relevés et rodés suivant une surface plane, aussi grande que possible, sur laquelle on applique la lame de quartz, taillée perpendiculairement à l'axe. Le dessin ci-après (*fig.* 1) indique la disposition généralement adoptée. L'extrémité de la partie effilée, du côté de la lame de quartz, sert à l'étude de la partie ultra-violette du spectre; l'autre extrémité est utilisée pour la partie lumineuse. Les électrodes sont en platine ou en aluminium; on les remplace aussi

Fig. 1.



par des gaines en étain (*g*) sur les parties larges du tube, d'après le mode d'illumination employé par M. Salet.

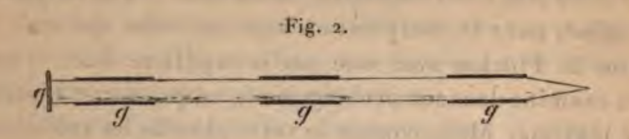
Mais, comme la forme du tube peut influer sur le spectre, des tubes différents ont été employés. Tel est le tube n° 2, qui n'offre ni partie capillaire, ni électrodes, et qui est illuminé avec des gaines (*g*).

---

[1] Cet examen de l'étincelle dans le prolongement de la partie effilée a été adopté, pour la première fois, par M. Salet et ensuite par Piazzi Smyth et Monckhoven.

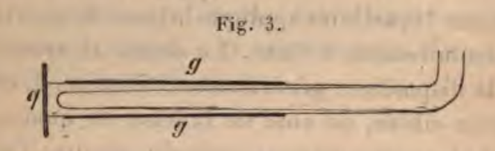
Le tube n° 3 a la forme des tubes à ozone de M. Berthelot et sert à l'examen des lumières très faibles obte-

Fig. 2.



nues dans ces conditions nouvelles ; le tube intérieur est plein d'acide sulfurique, le tube extérieur est recouvert d'une gaine en étain.

Fig. 3.



Enfin le tube n° 4 (¹) sert à l'étude de la lumière du pôle négatif, lumière qui diffère en général par sa couleur et par

Fig. 4.



son spectre de la lumière du pôle positif et de la partie capillaire.

Fermeture par une lame de quartz. — Tous ces tubes

(¹) Tous ces tubes ont été construits par la maison Alvergniat, et ont donné de très bons résultats, en particulier, au point de vue de la durée.

sont fermés par une lame de quartz, et cette fermeture doit être hermétique : condition difficile à remplir, surtout lorsqu'on opère aux basses pressions. Cette difficulté pratique n'a jamais été résolue complètement et elle est une cause permanente de trouble dans les expériences.

Tous les mastics ont été essayés successivement. Les mastics à la gutta-percha, qui sont bien solides à la température ordinaire, et cependant fondent facilement, se fixent bien au verre et au quartz et donnent d'assez bons résultats ; mais ils donnent, aux très basses pressions, des vapeurs carbonées qui se dégagent à l'intérieur du tube spectral. Aussi ai-je employé un autre enduit intermédiaire au silicate de soude, qui ne donne pas de vapeurs nuisibles. Il est appliqué le premier ; puis on ajoute le mastic à la gutta et enfin, par surcroît de précaution, une couche générale de paraffine.

Dans ces conditions, la fermeture se maintient à peu près hermétiquement pendant un temps assez long, suffisant en général pour les expériences. Il convient aussi de remarquer que ce système de fermeture ne serait plus applicable dans le cas où l'on devrait chauffer fortement le tube.

Appareils producteurs de l'étincelle. — L'illumination est faite à l'aide d'une bobine de Ruhmkorff ordinaire, avec ou sans condensateur dans le circuit induit. Mais l'étincelle de la bobine est complexe, en particulier à cause des deux courants induits de sens contraires qui se suivent rapidement. Aux basses pressions le courant induit de fermeture, qui est le moins intense, passe facilement et complique le phénomène. Aussi, dans certains cas spéciaux, ai-je employé une machine de Holtz, moins commode, mais qui donne des étincelles de même sens.

Préparation des tubes spectraux. — Il est nécessaire d'enlever aux récipients les dernières traces d'air et d'humidité, en un mot tous les gaz qui sont des impuretés par rapport aux gaz à étudier. La pompe trompe de la maison

Alvergniat, qui donne rapidement un vide très avancé, convient parfaitement pour cette opération.

Lorsque le vide est suffisant, on introduit le gaz ou la vapeur à étudier. Le procédé le plus simple consiste à avoir dans un tube annexe soudé à la trompe ou au tube spectral un corps, qui par élévation de température dégage le gaz ou la vapeur; ce dégagement est facilité d'ailleurs par la grande diminution de pression. Mais ce procédé n'est pas toujours applicable. Un moyen moins simple, mais plus général, consiste à souder au système du tube spectral et de la pompe l'extrémité supérieure d'un tube barométrique dont l'extrémité inférieure plonge dans une cuve à mercure. Le tube abducteur de l'appareil producteur du gaz est placé sous le tube barométrique au moment voulu et le gaz est ainsi introduit à l'intérieur. Quelques dispositions simples, faciles à imaginer, évitent les petits accidents que la projection du mercure peut entraîner. En faisant le vide et en introduisant le gaz alternativement un certain nombre de fois, on arrive à remplir le tube spectral de gaz pur aux basses pressions.

Mais l'emploi d'un appareil donnant un vide aussi parfait que la trompe à mercure n'est pas nécessaire. Lorsque le dégagement du gaz peut être abondant, il suffit de souder d'une part le tube spectral à l'appareil producteur, d'autre part, de le relier par un flacon plein d'acide sulfurique à une machine pneumatique ordinaire; la machine Carré, qui garde aisément le vide de 1^{mm}, peut être employée avec avantage. La petite couche d'acide sulfurique, haute de quelques millimètres, qui sépare le tube spectral de la machine pneumatique, empêche la rentrée de l'air et des autres gaz dégagés par les robinets graissés. Cette disposition simple suffit dans un grand nombre de cas.

APPAREILS SPÉCIAUX POUR L'ÉTUDE DES SPECTRES ULTRA-VIOLETS.

Les spectroscopes ordinaires, dont les lentilles et les prismes sont en verre ordinaire, en flint ou en crown-glass, absorbent les rayons invisibles, partiellement à partir de λ 380-N 263 et complètement à partir de λ 360-N 278. Si l'on veut pousser plus loin l'étude de ces rayons, il faut remplacer le verre ordinaire par du quartz ou du spath fluor, qui sont transparents jusqu'à la limite pratiquement observable dans l'air (λ 185-N 540), ou par du spath d'Islande qui est transparent jusqu'à λ 220-N 455. La disposition générale des pièces est la même qu'avec les spectroscopes lumineux, mais l'oculaire de la lunette est remplacé par une chambre photographique à laquelle il est bon de pouvoir donner un mouvement de rotation autour d'un axe vertical passant par son milieu. Cependant, des trois substances indiquées, quartz, spath fluor, spath d'Islande, le quartz est le seul que l'on se procure facilement et que l'on puisse tailler avec perfection. Aussi les premiers spectroscopes ultra-violets ont-ils été formés uniquement avec du quartz.

Inconvénient offert par les lentilles de quartz. — Mais alors les tirages pour les diverses radiations sont très différents et il faut, ou faire plusieurs épreuves avec des tirages différents, ou incliner beaucoup la plaque photographique par rapport à l'axe de la chambre photographique, sans que d'ailleurs la plaque inclinée coïncide exactement avec la surface des foyers. Malgré cette difficulté, des travaux considérables ont été faits avec des lentilles de quartz seulement; l'inconvénient est d'ailleurs très atténué lorsque la dispersion est assez grande (avec deux prismes de spath par exemple).

Lentilles achromatiques de M. Cornu. — D'autre part, en France, M. Cornu est parvenu à réaliser des lentilles achromatiques pour les rayons ultra-violets, d'abord avec

le quartz et le spath d'Islande, ensuite avec le quartz et le spath fluor. Ces lentilles ont déjà été décrites plus haut, ainsi que le spectroscope construit avec ces lentilles et deux demi-prismes de quartz de 30°.

Cet appareil a servi dans les recherches de M. Cornu sur les spectres des métaux, et je l'ai employé moi-même pour répéter ces premières expériences, et relever les spectres d'un grand nombre de métaux. Je l'ai eu ensuite à ma disposition au début de mon travail sur les spectres des métalloïdes; ce spectroscope, qui donne en une seule épreuve le spectre ultra-violet tout entier, est réellement commode; il m'a rendu de grands services. Je remercie vivement M. Cornu de sa grande obligeance.

Spectroscopes divers employés. — Mais une plus grande dispersion était nécessaire, et j'ai établi successivement plusieurs spectroscopes photographiques, à savoir :

Un spectroscope avec deux lentilles achromatiques de $0^m,45$ de distance focale, et un prisme de spath d'Islande, qui donne en quatre épreuves et avec une grande netteté le spectre photographique de λ460-N217 à λ230-N435 ;

Un spectroscope avec deux lentilles en crown-flint de $0^m,40$ de distance focale et un prisme de flint lourd très pur, qui donne en deux épreuves le spectre de λ 460-N217, à λ360-N278;

Un autre spectroscope avec deux prismes de spath d'Islande. Le second prisme a été difficile à obtenir, à cause de la rareté actuelle des beaux morceaux de spath; il a été taillé avec une grande perfection par M. Laurent. Les deux prismes ont d'abord été employés avec des lentilles achromatiques en quartz et spath fluor. Mais ces lentilles, qui, avec une faible dispersion, sont incontestablement très commodes, ne donnent pas des images parfaites, à cause du manque de dureté et de pureté du spath fluor. J'ai trouvé un réel avantage à les remplacer par des lentilles de quartz;

on gagne notablement au point de vue de la netteté et de la rapidité. L'inclinaison de la plaque photographique avec la dispersion offerte par deux prismes est relativement faible et peu gênante.

Réseaux. — Enfin, j'ai eu à ma disposition, pendant deux mois, un mois de l'année 1885 et un mois de l'année 1886, un magnifique réseau sur métal donné au laboratoire de l'École Polytechnique par le professeur Rowland, de Baltimore. Ce merveilleux appareil, qui présente 560 traits environ au millimètre et a une surface de $0^m,08$ sur $0^m,055$, offre une dispersion égale, sinon supérieure à celle des meilleurs spectroscopes à prismes et donne des images d'une grande perfection. Il réfléchit aussi bien les rayons ultra-violets que les rayons visibles. Mais, comme l'étincelle dans les gaz est relativement faible, on pouvait craindre que la lumière diffractée fût insuffisante. Cependant, avec des plaques très sensibles et des poses très longues, j'ai pu obtenir de belles épreuves de spectres de bandes et, dans le court espace de deux mois, éclaircir plusieurs points importants.

J'ai fait aussi quelques essais avec un réseau concave de 3^m de rayon focal et de 4 pouces de diamètre, reçu tout récemment d'Amérique, et pour lequel j'adresse de très vifs remerciements au professeur Rowland.

Mais la plupart des résultats présentés dans ce Mémoire ont été obtenus avec des prismes.

Plaques photographiques.

J'ai, au début, employé le collodion humide dans les travaux sur les spectres métalliques faits en commun avec M. Cornu. Le collodion humide est toujours semblable à lui-même, et donne des images très nettes; mais, étant peu sensible, il est insuffisant pour les spectres de bandes, notablement moins intenses que les spectres métalliques.

Aussi, j'ai employé d'une manière courante les plaques nouvelles au gélatinobromure, que l'on trouve partout dans le commerce et que l'on perfectionne tous les jours. Les défauts que l'on a reprochés à ces plaques au début sont actuellement évités : les soulèvements et déplacements de la couche sensible ne sont plus à craindre ; et, si l'on écarte les plaques extrêmement sensibles dans lesquelles le grain de bromure d'argent est en général assez gros, la netteté des images est excellente et aussi parfaite qu'avec le collodion humide.

La qualité maîtresse de ces plaques est la sensibilité, vraiment merveilleuse dans le bleu et le violet ; elle permet d'enregistrer des raies extrêmement faibles que l'œil n'aurait jamais pu saisir.

DÉTERMINATION DES LONGUEURS D'ONDE ET NOMBRES DE VIBRATIONS.

Les longueurs d'onde ont été déterminées par la méthode simple généralement suivie avec les prismes. Le spectre à relever est comparé à un spectre déjà connu, qui est photographié sur la même plaque. Les distances entre les raies des deux spectres sont mesurées avec soin, et transformées ensuite en longueurs d'onde, à l'aide d'une formule d'interpolation. Les seules différences que l'on rencontre dans l'application de cette méthode tiennent au choix du spectre de comparaison et de la formule d'interpolation.

Je me suis servi, en principe, de la formule dite homographique $(\Delta - a)(\lambda - b) - c^2 = 0$, qui a été employée avec avantage par M. Cornu pour le spectre solaire et les spectres métalliques. Elle contient trois constantes, et exige l'emploi de trois raies du spectre de comparaison. Elle conduit à un calcul facile pour la détermination de la longueur d'onde.

J'ai employé aussi une formule simple à deux constantes

seulement : $\Delta = a + bN^2$, qui convient très bien pour le calcul direct des nombres de vibrations entre deux raies déjà connues et suffisamment rapprochées.

Quant au spectre de comparaison, il a varié suivant les appareils employés. Avec le spectroscope à un prisme de quartz, j'ai suivi l'exemple de M. Cornu et je me suis servi de l'alliage à poids égaux de cadmium, zinc et aluminium, qui a été déterminé avec soin en longueurs d'onde, et qui offre des raies intenses réparties uniformément tout le long du spectre prismatique. Mais, avec la dispersion double d'un prisme de spath, les raies précédentes sont trop écartées. J'ai ajouté alors à l'alliage un quatrième métal, l'étain, dont les raies fines et nettes conviennent très bien pour cet usage et comblent les lacunes du spectre précédent. Les longueurs d'onde de l'étain ont été déduites de celles des trois métaux précédents, à l'aide d'épreuves spéciales obtenues avec un réseau, et présentent la même garantie d'exactitude.

Le spectroscope à un prisme de quartz qui donne le spectre ultra-violet en une seule épreuve est très commode. Aussi, M. Cornu et moi, nous avons construit une table qui donne, pour les déviations variant de $\frac{1}{10}$ en $\frac{1}{10}$ de millimètre, les valeurs correspondantes de la longueur d'onde. Les distances relatives des raies étant mesurées au $\frac{1}{100}$ de millimètre, les erreurs possibles avec ce spectroscope, par rapport au spectre de comparaison, et pour les raies λ400 ou N250, λ280 ou N357, λ200 ou N500, sont respectivement à l'échelle des longueurs d'onde 0,12, 0,03 et 0,008 et à l'échelle des nombres de vibrations 0,08, 0,04 et 0,02.

Avec le spectroscope spath, les déviations ont été mesurées au $\frac{1}{200}$ de millimètre ; la finesse des raies aurait d'ailleurs permis une exactitude plus grande dans le pointé. Les erreurs possibles, par rapport au spectre de comparaison, sont alors, pour les raies λ400 et λ280 : 0,03

et 0,008 en longueur d'onde et 0,02 et 0,01 en nombres de vibrations.

Les spectres du présent Mémoire ont été déterminés en longueurs d'onde avec le prisme de quartz entre λ280 et λ201 et avec le prisme de spath entre λ400 et λ280. Mais l'erreur possible totale est liée à l'erreur possible des raies de l'alliage de comparaison. Or ces raies ont été déterminées directement en longueur d'onde par MM. Mascart, Cornu, Hartley et Adeney, Liveing et Dewar. J'ai adopté en principe les valeurs de M. Cornu qui diffèrent légèrement des valeurs publiées déjà par le même savant à la suite d'expériences nouvelles non encore publiées.

Ces valeurs ont été déterminées par la méthode des repères, à l'aide d'épreuves nombreuses obtenues avec un réseau Rutherfurd et un réseau Rowland. Les conditions de la mesure des longueurs d'onde ne sont pas, dans la région ultra-violette, aussi favorables que dans la région lumineuse et l'erreur possible de la mesure doit être estimée à 0,10 de l'unité de longueur d'onde. Elle est relativement forte, mais l'erreur relative d'une raie par rapport aux raies voisines est évidemment moindre. Cependant, la grandeur notable de l'erreur possible sur les raies du repère montre qu'à partir d'une certaine limite la précision de la mesure faite avec des prismes augmente très peu avec la dispersion.

Le Tableau annexé au présent travail donne les longueurs d'onde adoptées pour l'alliage repère, longueurs d'onde qui diffèrent un peu de celles de M. Cornu. Les déterminations de M. Cornu sont, en effet, pour le spectre solaire, en désaccord de 0,10 avec le spectre d'Angström, et la différence, dans les mesures nouvelles, monte jusqu'à 0,17.

Il convenait de faire disparaître ce brusque écart. J'ai donc adopté, pour la région lumineuse, les longueurs d'onde d'Angström jusqu'à λ420; puis de λ420 à λ400,

elles ont été augmentées proportionnellement à leur distance à λ420; de manière que pour H l'augmentation fût de 0,10. De plus, toutes les longueurs d'onde ultra-violettes ont été diminuées de 0,07. Dans ces conditions, la valeur adoptée pour la raie AlH', raie la moins réfrangible du doublet de l'aluminium entre H et K, est 396,16-N252,42, la valeur de la raie D_2 du sodium étant celle d'Angström, soit 588,89. Or, dans le spectre solaire de Rowland dont les longueurs d'onde ont été déterminées par une méthode toute différente, la même raie AlH' a pour valeur 396,18; la valeur adoptée pour la raie D_2 étant 588,93, l'accord est très satisfaisant.

DESCRIPTION DES SPECTRES.

Les premiers métalloïdes étudiés ont été le carbone, le silicium, le tellure et l'arsenic, qui, à la température ordinaire, sont solides et bons conducteurs.

Leur spectre de lignes ultra-violet s'obtient par la méthode simple applicable à la plupart des métaux : il a été relevé au cours d'un travail général sur les spectres métalliques. Il sera publié prochainement avec les spectres ultra-violets des métaux.

Les autres métalloïdes, qui sont gazeux ou liquides, ou mauvais conducteurs, exigent une préparation spéciale et des récipients en verre ou tubes spectraux, fermés par des lames de quartz, au moins quand on les illumine par l'étincelle électrique.

La complication est moindre si on peut les illuminer par une simple combustion. Aussi les premiers spectres de bandes ultra-violets qui aient été étudiés sont-ils les spectres de combustion de l'hydrogène et du cyanogène.

Avec l'étincelle électrique, les résultats sont différents, en général, selon que le circuit de l'étincelle comprend

ou ne comprend pas de condensateur. On a, le plus souvent, un spectre de lignes avec le condensateur et un spectre de bandes dans le cas contraire.

PREMIERS ESSAIS ET MOYENS D'ÉLIMINER LES IMPURETÉS.

Spectre de bandes de l'air à la pression atmosphérique. — L'air a été naturellement étudié le premier. Il donne, comme on sait, dans la région lumineuse, un beau spectre de bandes qui est presque identique à celui de l'azote pur. Le moyen le plus simple de l'obtenir est de faire jaillir l'étincelle non condensée d'une bobine entre deux électrodes de platine dans l'air atmosphérique. Le trait de feu donne le spectre de lignes et l'auréole le spectre de bandes. Or, si l'on place cette étincelle devant la fente d'un spectroscope photographique, on obtient aussi dans la région ultra-violette un beau spectre de bandes, qui prolonge la partie lumineuse. Ce spectre, qui s'étend sur toute la région invisible, sera décrit en détail un peu plus loin. Il présente une ou deux bandes d'intensité variable avec l'humidité atmosphérique, et qui sont dues à la vapeur d'eau. Ces bandes, déjà connues, pouvaient être facilement distinguées.

Spectre de bandes de l'air aux basses pressions. — Mais le spectre ainsi obtenu est peu intense et d'ailleurs diffus ; il convenait de l'étudier aux basses pressions, pour avoir une vigueur et une netteté plus grandes. Un tube de Plücker, de la forme n° 1 (décrite ci-dessus) et n'ayant pas encore servi, fut fermé par une lame de quartz, soudé à une trompe à mercure et amené à des pressions progressivement décroissantes. En même temps, l'étincelle était examinée à la fois dans les deux régions lumineuse et ultra-violette ; une lentille de quartz projetait sur la fente d'un spectroscope photographique l'image de l'extrémité de la partie capillaire, voisine de la lame de

quartz; l'autre extrémité était étudiée par le même moyen avec un spectroscope lumineux ordinaire. Cette disposition simple et commode a été employée constamment dans ces expériences.

Cependant vers la pression de 20^{cm} de mercure, l'étincelle de couleur violette est grêle et peu intense; mais elle donne, dans les deux régions, exactement le spectre de bandes obtenu à la pression atmosphérique. Lorsque la pression diminue, l'éclat de l'étincelle augmente et le spectre reste à peu près le même, avec cette différence que les raies lumineuses de l'hydrogène et les bandes ultra-violettes de la vapeur d'eau deviennent plus fortes relativement aux autres. L'eau qui adhère aux parois intérieures du verre se dégage en effet à ces basses pressions et donne avec plus de vigueur ses raies particulières.

Spectres nouveaux obtenus successivement dans le même tube. — Mais, vers 1 ou 2^{mm} de pression, un changement notable se produit; de nouvelles bandes, faibles d'abord, mais dont l'intensité croît peu à peu, apparaissent dans la région lumineuse; ces bandes, relevées au spectroscope lumineux, se trouvent appartenir à l'oxyde de carbone. En même temps la région ultra-violette offre aussi des bandes nouvelles qui se superposent aux bandes de l'air et que l'on est conduit à rapporter aussi à des composés carbonés. Si, d'ailleurs, on ajoute un condensateur dans le circuit, de manière à remplacer le spectre de bandes par un spectre de lignes, le spectre de lignes ordinaire du carbone se montre seul avec les raies de l'air.

Mais j'ai poussé la raréfaction beaucoup plus loin, en dépassant la pression, voisine de $\frac{1}{10}$ de millimètre, pour laquelle l'intensité est maxima. L'étincelle devient alors de plus en plus faible et, à la fin, est à peine visible. Dans cette période, de nouveaux spectres apparaissent encore, se superposant aux premiers ou les remplaçant; j'ai ainsi compté un troisième, un quatrième et un cinquième spectre.

mieux, est au premier abord préférable, mais c'est un corps pulvérulent qui retient toujours de petites quantités d'air emprisonnées; l'azote, avec l'acide phosphorique, sera difficile à éviter. D'ailleurs le contact prolongé du gaz intérieur raréfié avec une large surface d'acide phosphorique ne suffit pas, en général, à éliminer les dernières traces de vapeur d'eau. Les expériences classiques de Regnault, et surtout les travaux plus récents de Bunsen, montrent que l'eau s'attache au verre avec persistance, tant que la température n'atteint pas une certaine limite, d'ailleurs élevée. Aussi convient-il de chauffer toutes les parties en verre, autant que cela est possible. Mais, en réalité, avec l'acide phosphorique seul, il m'a été impossible de faire disparaître complètement la bande ultra-violette de la vapeur d'eau. Le desséchant qui a paru le meilleur est le sodium ou le potassium volatilisé. Aux basses pressions, il suffit de les chauffer légèrement pour les réduire en vapeur et, en opérant avec précaution, on peut promener lentement le métal le long des tubes en verre et leur arracher les dernières traces d'humidité. C'est avec le sodium qu'il a été possible de se défaire absolument du spectre de la vapeur d'eau. Par contre, ces métaux, le potassium surtout, dégagent des hydrocarbures et de l'hydrogène en très grande quantité, ce qui peut être une gêne sérieuse dans certains cas.

Les gaz carbonés sont aussi très difficiles à éliminer; ils sont, comme on dit généralement, occlus dans le verre et les électrodes; le mot *occlus* n'ayant d'ailleurs aucun sens précis et signifiant que les gaz sont supposés dans un état tout spécial, encore inconnu. Quoi qu'il en soit, les gaz carbonés se dégagent peu à peu et lentement, lorsqu'on fait le vide à l'intérieur, en le poussant aussi loin que possible. Le physicien anglais Crookes assure avoir dû faire, dans certains cubes, le vide d'une manière continue pendant six mois consécutifs pour extraire les dernières traces

du gaz occlus. Mais la plus grande partie de ces gaz se dégage dans les premiers moments : il suffira donc de soumettre pendant un certain temps un tube donné à l'aspiration constante d'une trompe à mercure nouveau modèle, pour éliminer la plus grande partie de ces impuretés. Si, en même temps, on fait passer l'étincelle dans le tube, de manière à rougir l'électrode, on favorise la sortie des gaz qui y sont contenus. Un moyen simple, indiqué par M. Cornu dans la préparation des tubes à hydrogène, consiste à faire passer à l'intérieur un courant d'ozone qui brûle les impuretés carbonées. Aussi ai-je souvent fixé au tube spectral un petit tube contenant du permanganate de potasse, qui donne de l'oxygène par le chauffage ; cet oxygène se change en ozone par l'étincelle et produit l'effet cherché.

Cependant il faut éliminer aussi les vapeurs carbonées que dégagent les graisses des robinets ; mais l'expérience prouve que les hydrocarbures les plus volatils se dégagent les premiers et sont peu à peu éliminés par la trompe elle-même. Au bout d'un certain temps, si l'on n'est pas tenu de changer la graisse des robinets, l'influence de cette graisse paraît négligeable.

En résumé, le procédé employé pour éliminer les impuretés carbonées consiste à faire le vide dans le tube un temps suffisamment long, en faisant passer le courant à l'intérieur. Avec une trompe à trois corps de chute il faut environ quinze jours de marche continue pour ne plus avoir, aux basses pressions, de traces des bandes carbonées.

Quant au soufre, dont la présence a été reconnue dans la première expérience, on l'évite aisément en écartant tout corps sulfuré de la manipulation.

Il reste le mercure ; pour le faire disparaître, on a proposé divers moyens ; j'ai employé le suivant. Entre la trompe et le tube, on place des morceaux de soufre fondu

entre deux tubes pleins de cuivre en limaille. Le soufre arrête les vapeurs de mercure et le cuivre les vapeurs de soufre. Mais l'arrêt est incomplet dans les deux cas, et si l'on a moins de mercure, on court le risque d'avoir en plus du soufre. Il paraît préférable de subir le mercure, d'autant plus que son spectre est simple et peu gênant.

Nécessité de relever exactement les spectres d'impuretés. — Cette discussion a montré combien il était difficile d'éliminer complètement toutes ces impuretés; il faut donc compter avec elles et, par suite, relever exactement les divers spectres qu'elles peuvent fournir pour les élaguer ensuite dans le spectre à étudier. Aussi les premiers spectres que je vais décrire se rapportent-ils aux corps simples ou composés qui forment ces impuretés. Ces corps sont d'ailleurs les plus importants parmi les métalloïdes ou leurs composés. Je les présenterai dans l'ordre suivant : air ordinaire, azote, oxygène, hydrogène, vapeur d'eau, carbone, composés hydrogénés et oxygénés du carbone, cyanogène.

Pour chaque corps, je donnerai d'abord un résumé succinct des résultats obtenus dans la région lumineuse, et ensuite une description détaillée des observations faites dans la région nouvelle.

AIR ORDINAIRE ET AZOTE.

Spectres de bandes lumineuses.

Le beau spectre de bandes que l'air atmosphérique et l'azote offrent dans la région lumineuse a été l'objet de nombreuses recherches ([1]). Le relevé actuellement le plus

---

([1]) DOVE, *Monatsberichte der Berliner Academie*, février 1859. — PLUCKER, *Poggendorff's Annalen*, t. CV et CVII. — VAN DER WILLINGEN, *ibid.*, t. CVI. — PLUCKER et HITTORF, *Philosophical Transactions*, t. CLV. — ANGSTRÖM et THALEN, *Nova Acta regiæ Societatis Upsalæ*, t. IX; 1875. — WULLNER, *Poggendorff's Annalen*, t. CXXXV, CXXXVII,

complet de ces bandes lumineuses est dû au professeur Hasselberg, de l'observatoire de Poulkowa, qui, dans le bleu et le violet, a employé avec avantage la Photographie. Avec la dispersion forte de deux prismes de sulfure de carbone, il a pu résoudre presque complètement les bandes en raies fines, et a publié un dessin très exact de ces bandes en longueurs d'onde. Il convient aussi de citer les relevés du professeur Piazzi Smyth, d'Édimbourg, qui, avec un appareil encore plus puissant, a pu diviser plus nettement encore en raies fines les bandes les moins réfrangibles.

Discussions relatives à son origine. — Mais la plupart des travaux sur ce spectre lumineux se rapportent à son origine, qui soulève une série de questions importantes et complexes. L'azote présente, en effet, au moins deux spectres distincts, un spectre de lignes avec le condensateur et un spectre de bandes sans le condensateur. De plus, le spectre de bandes du pôle positif offre deux groupes de bandes nettement différents qui se mêlent et se suivent; Plücker et Hittorf ont obtenu ces deux groupes de bandes séparés et il est naturel de les considérer comme dues à des corps différents. La lumière du pôle négatif, d'autre part, donne un nouveau groupe distinct des précédents. Quelle est l'origine exacte de tous ces groupes de lignes et de bandes? Plücker et Hittorf, qui ont, les premiers, distingué les groupes de bandes positifs, les ont attribués à l'azote pur et à des états allotropiques différents de ces gaz; mais Angström et Thalén ont soutenu que le spectre de lignes devait seul être rapporté à l'azote, et que les spectres de bandes étaient dus à des composés de

---

CXLVII, CXLIX. — VOGEL, *ibid.*, t. CXLVI. — LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Spectres lumineux.* — SHUSTER, *Proceedings of the royal Society*, t. XX; 1872. — SALET, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVIII, et *Comptes rendus*, t. LXXXII; 1876. — HASSELBERG, *Mémoires de l'Académie de Saint-Pétersbourg*, t. XXXII, 1885. — PIAZZI SMYTH, *Transactions of the Royal Society of Edinburg*, t. XXXII.

l'azote avec l'oxygène et les éléments de l'eau. Telles sont les opinions en présence.

L'importante question des spectres multiples d'un même corps simple se pose donc nettement à propos de l'azote. Elle n'est pas encore complètement résolue; aussi l'étude du spectre ultra-violet offre-t-elle un intérêt tout spécial.

Spectre de bandes ultra-violet. Division du spectre total en quatre groupes.

Spectre ultra-violet du pôle positif. Division du spectre positif en trois groupes. Bandes caractéristiques. — Le spectre ultra-violet du pôle positif, dont il a été question plus haut aux premiers essais, s'étend sur la région invisible tout entière. Toutes les bandes sont tournées vers l'ultra-violet; mais, à première vue, par leur simple aspect avec une faible dispersion, on les divise en deux groupes différents. Le groupe le moins réfrangible est la continuation du groupe lumineux le plus réfrangible, dont la Photographie donne aussi la plus grande partie; je l'appellerai le *deuxième groupe,* le *premier groupe* étant le groupe lumineux le moins réfrangible. Le groupe ultra-violet, le plus réfrangible, dont toutes les bandes sont ultra-violettes, sera le *troisième groupe.*

La Planche I donne un dessin de ces trois groupes nettement séparés; mais cette distinction tranchée ne résulte pas seulement d'un simple examen à première vue : elle est confirmée par la différence de structure des bandes résolues en raies fines. De plus, et cette raison est décisive, ces groupes ont été obtenus séparément, comme on le verra plus loin.

Tel est, pour les deux régions, le spectre du pôle positif. Le premier groupe, considéré dans son ensemble, n'a pas le même aspect que les deux autres ; mais le

deuxième et le troisième ont la même disposition générale; ils présentent chacun des séries régulières de quatre et cinq bandes. Le deuxième groupe est le plus intense, et les bandes ultra-violettes y sont notablement plus fortes que les bandes lumineuses. La bande ultra-violette λ337,08-N296,66 en particulier, a une vigueur exceptionnelle; elle est caractéristique de ce groupe et aussi du spectre positif tout entier. Le troisième groupe présente de même une bande notablement plus forte que les autres N421,76, (λ237,03) et qui correspond à la bande précédente.

Spectre de la gaine. Groupe du pôle négatif. — La gaine violette qui entoure le pôle négatif donne un groupe de bandes lumineuses et ultra-violettes, distinct des trois précédents. Dans la région lumineuse, ces bandes nouvelles sont fortes, mais le spectre de la gaine donne aussi de faibles traces du deuxième groupe positif, et le premier groupe se montre aussi peu intense, mais bien développé. Dans la région ultra-violette, le groupe négatif se prolonge par un petit nombre de bandes qui complètent les précédentes; mais, au delà, le deuxième groupe positif reprend sa vigueur et la bande N296,6 de ce groupe est aussi intense que la bande caractéristique N255,51 du groupe négatif. Le troisième groupe positif apparaît aussi faible, mais complet.

La Planche I donne le groupe du pôle négatif, et au-dessous le deuxième groupe positif, tel qu'il apparaît dans la gaine. Les deux groupes réunis dans l'étincelle ont été à dessein séparés.

Le groupe négatif offre la même disposition générale de bandes que les deuxième et troisième groupes du pôle positif.

Quatre groupes de bandes sans le condensateur. Spectre de lignes avec le condensateur. — Ces quatre groupes distincts se retrouvent dans toutes les étincelles

de l'air atmosphérique, avec toutes les formes de tubes, très diverses, qui ont été essayées, lorsqu'on n'emploie pas de condensateur. L'étincelle de la machine de Holtz les donne aussi bien que la bobine de Ruhmkorff. Mais, lorsque le condensateur intervient, les raies du spectre de lignes de l'air se montrent et se superposent aux bandes; ces dernières disparaissent lorsque la surface du condensateur est suffisamment grande.

Le spectre de lignes ultra-violet de l'air a été donné par Hartley et Adeney.

Variations avec la pression. Importance croissante du groupe négatif aux basses pressions. — Aux pressions ordinaires de 200^{mm} à 1^{mm}, les variations sont légères. Par exemple, à 200^{mm}, les deux bandes qui suivent immédiatement la bande caractéristique du deuxième groupe sont à peine visibles; l'espace laissé libre par elles est occupé par le prolongement de la bande caractéristique qui peut ainsi être étudiée facilement sur une large étendue; mais ces deux bandes augmentent lorsque la pression diminue et se mêlent alors à la précédente. Cette remarque s'applique, aussi pour des pressions différentes, il est vrai, aux bandes caractéristiques du deuxième groupe et du groupe négatif.

Aux pressions plus basses, les variations sont importantes et tiennent à l'extension progressive de la gaine violette du pôle négatif. L'extrémité de la partie effilée, pour la pression de 200^{mm}, n'offre pas de bandes du pôle négatif; mais, vers 10^{mm}, elle les présente très nettement; à 1^{mm} les bandes sont déjà fortes; lorsque la pression devient de plus en plus basse, le groupe du pôle négatif prend une importance croissante, et le spectre, dans le tube tout entier, tend vers le spectre spécial au pôle négatif. Ces changements s'expliquent plus naturellement lorsque l'on suit à l'œil les variations de la gaine négative; on la voit, aux pressions basses et décroissantes,

grandir d'une manière continue et envahir peu à peu le tube tout entier.

Cette extension de la gaine négative est d'ailleurs un fait général pour tous les gaz. L'étude de cette gaine et de son spectre spécial sera vraisemblablement très utile pour la solution des questions obscures et complexes que soulève le passage des courants à travers les corps gazeux.

Spectre de l'étincelle aux très basses pressions. Bande caractéristique. — Cependant, aux pressions vers le $\frac{1}{100}$ de millimètre, l'étincelle est très faible, même dans la partie capillaire. Autour de l'électrode négative, le verre est rendu phosphorescent et brille avec sa lumière particulière ; de l'extrémité capillaire opposée au pôle négatif, on voit s'échapper un jet de lumière violette, de forme un peu conique, qui rencontre la lame de quartz et l'illumine aussi par phosphorescence. L'examen par le prolongement de la partie effilée est alors absolument nécessaire. Le spectre lumineux, qui offre surtout des raies du mercure et les bandes négatives, ne présente aucune bande positive ; le spectre ultra-violet donne cependant les bandes les plus fortes du deuxième groupe ; mais alors la bande caractéristique du deuxième groupe de l'azote aux pressions ordinaires (N 296,6) est plus faible que la bande la plus forte du groupe négatif N 255,5 ; cette dernière est donc caractéristique de l'azote aux très basses pressions.

Relations du groupe négatif avec le spectre de l'aurore boréale. — Le groupe négatif tout entier mérite une attention spéciale, car il a été signalé par Angström comme le seul spectre de corps connus que l'on retrouve dans l'aurore boréale. Mais cette relation, qui s'appuie sur des rapprochements de longueurs d'onde, a été mise en doute. Pour lever les dernières objections, il conviendrait de comparer, directement par la Photographie, les spectres ultra-violets du groupe négatif et de l'aurore bo-

réale. La bande la plus forte du groupe négatif est, en effet, ultra-violette; de plus, les observations avec l'œil dans les régions très froides où l'on observe les aurores sont très difficiles à cause de la glace que produit la respiration de l'observateur et qui ternit constamment l'oculaire.

Recherches sur l'origine des groupes de l'air.

Le spectre ultra-violet de l'air présente donc un nouveau groupe, le troisième, qui est entièrement invisible et dont l'étude complète est à faire. J'ai cherché quelle était l'origine exacte de ce groupe, et j'ai reconnu qu'il était dû à un composé d'azote et d'oxygène.

Le troisième groupe n'est pas dû à l'oxygène. — En premier lieu, l'oxygène pur ne le donne pas. Un tube spectral à électrodes, fermé par une lame de quartz, fut rempli en partie par du permanganate de potasse cristallisé du commerce. Par le chauffage on put dégager rapidement un volume d'oxygène bien supérieur au volume du tube et l'air intérieur fut complètement chassé et remplacé par de l'oxygène pur ; le tube fut alors fermé à une pression inférieure à la pression atmosphérique.

L'étincelle d'un pareil tube, d'ailleurs très pâle, ne donna aucune bande ultra-violette de l'air, mais seulement deux bandes faibles, qui furent reconnues pour les bandes de la vapeur d'eau. Or le même tube, plein d'air, donne, dans les mêmes conditions, le spectre de bandes ultra-violet tout entier. Donc le troisième groupe ne dépend pas de l'oxygène seul ; mais il peut être attribué soit à l'azote pur, soit à une combinaison de l'azote avec l'oxygène, ou même l'hydrogène (hydrogène provenant de la vapeur d'eau non complètement éliminée).

Influence probable des éléments de la vapeur d'eau. — MM. Angström et Thalén, en effet, ont appelé justement

l'attention sur l'influence possible des éléments de l'eau dans la formation du spectre de bandes lumineux. L'azote pur donne, il est vrai, ce spectre aussi bien que l'air, mais la préparation de l'azote sans oxygène est difficile, et la présence constante de la raie C de l'hydrogène dans ces tubes annonce la vapeur d'eau.

A cet égard, j'ajouterai que la bande ultra-violette de la vapeur d'eau est un témoin encore plus précieux ; elle se montre souvent nette, alors que la raie C est à peine visible, et elle ne disparaît pas même avec l'acide phosphorique employé comme desséchant. Or, si l'on remarque que l'étincelle électrique forme directement l'acide hypoazotique et l'ammoniaque, l'intervention des éléments de l'eau apparaît comme probable.

Ces considérations et aussi la ressemblance avec les spectres des oxydes métalliques ont conduit MM. Angström et Thalén à rapporter le spectre de bandes lumineux à un oxyde d'azote; mais, en réalité, aucune bande lumineuse ne dépend de l'oxygène. Si, en effet, on enlève du tube spectral les dernières traces d'oxygène, comme on le verra plus loin, les groupes lumineux ne disparaissent nullement.

M. Salet était arrivé déjà au même résultat en illuminant, dans un tube chauffé au rouge et desséché, du gaz ammoniac bien sec ; il avait obtenu ainsi, sans oxygène, le spectre lumineux tout entier.

Préparation d'un tube privé d'oxygène. — De mon côté, j'ai songé à illuminer de l'azote privé d'hydrogène et d'oxygène ; mais, *a priori,* il semble impossible d'éliminer complètement l'hydrogène qui se dégage des électrodes, du verre et de la graisse des robinets : j'ai cherché seulement à faire disparaître l'oxygène.

A cet effet, l'azote a été préparé par un contact prolongé d'air sec et de cuivre réduit par l'hydrogène et porté au rouge. De plus, le tube spectral a été des-

séché avec le plus grand soin par le moyen suivant : Le tube placé entre deux tubes ordinaires pleins de morceaux de sodium était soudé à une trompe d'Alvergniat à trois corps de chute et, pendant quinze jours, j'ai fait le vide jusqu'à la limite extrême de la trompe, tout en promenant et volatilisant le sodium à l'intérieur. Le sodium dégage de grandes quantités d'hydrogène sec qui se répand dans l'intérieur du tube spectral, le dessèche et est ensuite absorbé par la trompe ; en même temps, les tubes se recouvrent de sodium brillant sur une large surface. Lorsque le dégagement de l'hydrogène cesse, la siccité est complète, ainsi que le prouve l'absence du spectre de la vapeur d'eau. A ce moment, on arrive à un vide tel, que l'étincelle d'une forte bobine de Ruhmkorff ne traverse plus le tube spectral. L'azote est alors introduit ; il était contenu dans un tube soudé au précédent et séparé de lui par un robinet. L'azote, s'il est encore humide, se dessèche au contact du sodium brillant et, finalement, le gaz illuminé est formé par de l'azote sec avec un peu d'hydrogène ou d'hydrocarbure. Les résultats sont les suivants : Le troisième groupe a disparu ; le deuxième groupe présente un renforcement notable ; le premier groupe paraît ne pas avoir changé, ou peut-être a diminué légèrement.

Si ensuite on fait rentrer de l'air ordinaire, le sodium le dessèche encore, et si l'on illumine à la même pression le gaz sec, mais oxygéné, on retrouve les trois groupes avec leurs intensités ordinaires.

Le troisième est dû à un composé oxygéné. Séparation des deuxième et troisième groupes par l'hydrogène. — Cette expérience montre nettement que le troisième groupe est dû à un oxyde d'azote, peut-être à l'acide hypoazotique ou au radical AzO^2. De plus, elle réalise la séparation complète des deuxième et troisième groupes. Mais cette séparation peut être constatée plus simplement, en

étudiant le mélange formé par l'air et les premières portions d'hydrogène dégagé par le sodium ; l'étincelle de ce mélange donne un spectre continu relativement intense, dû à l'hydrogène sur lequel apparaît complet le deuxième groupe de l'azote ; mais le troisième manque complètement, car l'oxygène se combine aussitôt avec l'hydrogène et la vapeur d'eau formée est décomposée à son tour par le sodium. Cette dernière expérience avec l'hydrogène peut suffire d'ailleurs à prouver que le troisième groupe est dû à un oxyde d'azote.

Conséquences générales à tirer des expériences sur l'origine de ces groupes. — En résumé, ces expériences sont concluantes pour un seul groupe de l'azote, le troisième ; mais elles ne permettent pas de décider pour les autres groupes, si on doit les attribuer à l'azote ou à des composés hydrogénés de l'azote. Le sodium dégage, en effet, toujours un peu d'hydrogène ; et, à vrai dire, dans toutes les expériences, très nombreuses sur ce spectre lumineux, il est impossible, pour les raisons énoncées précédemment, de prouver l'absence complète d'hydrogène ; si l'on prend les choses à la lettre, il convient donc d'ajourner toute décision. Cependant les variations qui paraissent tenir à la présence de quantités différentes d'hydrogène peuvent avoir une autre cause que la formation d'un composé hydrogéné. De plus, on obtient ce spectre à peu près le même avec le gaz ammoniac et le bioxyde d'azote desséchés avec soin (expériences de M. Salet et de Cazin). Aussi, tout en faisant quelques réserves, doit-on rapporter ces groupes lumineux à l'azote pur, cette origine, avec les résultats actuels, étant assurément la plus probable.

Mais comment expliquer l'existence d'un spectre de lignes d'une part, et de plusieurs groupes de bandes différents pour un même corps simple ? En premier lieu, le spectre de lignes et le spectre de bandes sont obtenus par

des moyens différents, et il ne nous paraît pas étonnant que le résultat soit différent dans les deux cas, même si le corps vibrant n'a pas changé. Quant aux groupes différents du spectre de bandes, ils s'expliquent aisément en admettant plusieurs états allotropiques pour le gaz azote. Cette opinion, qui est conforme aux idées actuellement régnantes en Chimie, a été soutenue par M. Salet, Cazin et le Dr Hasselberg. Elle trouve un appui dans les expériences récentes de MM. Thomson et Threlfull (1) qui ont reconnu l'existence d'un azote plus condensé que l'azote ordinaire, analogue à l'ozone et obtenu par électrisation.

Similitude des bandes d'un même groupe.

Toutes les bandes d'un même groupe se ressemblent. Analogie de structure avec les spectres métalliques. — Les quatre groupes de l'azote ont été obtenus séparément; ils sont donc bien distincts et attribuables à des corps différents. Or, si l'on examine les bandes d'un même groupe, on constate qu'elles sont toutes semblables, qu'elles offrent le même aspect, le même nombre de maxima et de minima disposés de la même manière. Cette similitude, déjà très nette avec une faible dispersion, est encore plus frappante lorsque la dispersion est suffisante pour réduire les bandes complètement en raies fines. Or un fait analogue a déjà été signalé depuis longtemps pour les spectres métalliques : M. Mascart a remarqué, le premier, que les spectres de lignes de métaux offrent la répétition de séries de raies semblables (doublets et triplets), par exemple, et les recherches ultérieures ont montré que ce fait e[st] général. D'autre part, les spectres de bandes présent[ent] aussi la répétition des bandes semblables ou de séries [de] raies semblables. Il y a donc là une analogie de structu[re]

(1) *Proceedings of the royal Society*, t. LX, p. 329.

intéressante à signaler entre les spectres de lignes et les spectres de bandes.

Groupe du pôle négatif. — Le groupe du pôle négatif est le plus simple, il est résolu partiellement en raies fines avec un seul prisme de flint; le relevé d'une bande obtenue avec cette faible dispersion est placé sous le dessin d'ensemble du spectre (*Pl. I*).

La partie dégradée de la bande est, comme on voit, séparée de l'arête ou de la tête par un espace obscur; dans la partie dégradée, les raies ont des intensités alternativement inégales; lorsqu'on va vers la tête, les intervalles décroissent régulièrement et les raies augmentent d'intensité, disparaissent à l'espace obscur et reparaissent vers la tête; mais la dispersion n'est plus suffisante alors pour les bien séparer.

Cette structure toute particulière avec un espace obscur et des raies alternativement fortes et intenses, formant une seule série, se retrouve la même pour toutes les bandes du groupe. Elle est caractéristique de ce groupe et permet à première vue de distinguer les bandes du pôle négatif des bandes du deuxième groupe positif, qui apparaissent en général en même temps, mais qui ont, comme on le verra tout à l'heure, une structure toute différente.

L'espace obscur n'est pas d'ailleurs absolument dénué de raies; avec une pose très longue on voit apparaître dans cet espace des raies faibles qui prolongent régulièrement les raies de la partie dégradée vers l'arête. Si, de plus, on a recours à une dispersion plus forte, aux quatrième et cinquième spectres d'un réseau Rowland, de manière à résoudre aussi en raies fines cette arête qui avec un prisme de flint apparaît comme une grosse ligne noire, on obtient encore de nouvelles raies très rapprochées à intervalles décroissants, qui prolongent avec la même régularité les raies de la partie dégradée et de l'espace obscur. En résumé, la bande entière apparaît fournie par une

seule série de raies dont les intervalles diminuent régulièrement dans le même sens. La loi de décroissance de ces intervalles a été exposée dans une Note insérée dans les *Comptes rendus de l'Académie* (¹), et sera présentée avec les développements nécessaires dans un Mémoire ultérieur.

Deuxième groupe du pôle positif. — Dans le deuxième groupe positif, les bandes sont aussi toutes semblables; avec le prisme de quartz, elles ont l'aspect qui leur est donné dans le dessin général du groupe, c'est-à-dire qu'elles présentent un seul maximum de lumière, à l'arête même, et ne sont pas résolues en raies fines. Mais, lorsqu'on emploie deux prismes de flint ou même un seul dans la région lumineuse, et deux prismes de spath dans la partie ultra-violette, l'arête pour chaque bande est divisée en trois raies intenses et la partie dégradée présente, à une certaine distance de l'arête, des séries très régulières de triplets. Quant au milieu de la bande, il offre un mélange assez confus de raies. Ce résultat est indiqué dans le dessin spécial placé sous le dessin d'ensemble du groupe (*Pl. I*).

Cette structure par triplets est caractéristique de ce groupe; elle est la même pour toutes les bandes, aussi bien pour les bandes lumineuses les plus rapprochées du jaune que pour les bandes ultra-violettes les plus réfrangibles; la seule différence tient à l'écartement variable des raies du triplet de la tête. On constate que, dans les séries de cinq bandes que l'on distingue à première vue, la largeur des triplets, dans chaque série, va en augmentant du rouge vers le violet.

Cette disposition par triplets de la tête et de la partie dégradée a été signalée avant le présent travail, mais pour les bandes lumineuses seulement, par le Dʳ Hasselberg, qui a photographié ces bandes avec un appareil très dispersif formé de deux prismes de sulfure de carbone. La

(¹) *Comptes rendus*, 2ᵉ semestre 1886.

réclamation formulée à cet égard par le Dr Hasselberg est donc parfaitement légitime; mais je remarquerai seulement que, pour ce résultat, la grande dispersion de deux prismes de sulfure de carbone n'est pas nécessaire : il peut être obtenu avec un seul prisme de flint et des lentilles de o^{m},45 de distance focale, lorsque les conditions optiques sont suffisamment bonnes.

Dans la partie dégradée, les intervalles des raies, milieux des triplets, vont en décroissant d'une manière régulière, lorsqu'on se rapproche de la tête, ainsi que dans les bandes précédemment étudiées du pôle négatif. Ces triplets, dont les intervalles diminuent, arrivent bientôt à se rejoindre et à se pénétrer les uns les autres, et c'est alors que commence le mélange confus de raies signalé dans le milieu de la bande obtenue avec deux prismes. Mais ce simple exposé laisse entrevoir que la bande du deuxième groupe est formée par la superposition de ces triplets ou autrement par la superposition de trois bandes semblables à la bande du pôle négatif et très voisines. Ce résultat important a en effet été confirmé depuis grâce à la dispersion plus forte des réseaux Rowland [1].

Troisième groupe de bandes de l'azote. — Avec un seul prisme de quartz, les bandes du troisième groupe offrent chacune deux maxima, et apparaissent nettement comme étant toutes semblables. On les distingue facilement des bandes du deuxième groupe, qui, avec cette dispersion, offrent un seul maximum.

Avec un prisme de spath, chacun des deux maxima se divise en deux autres, et la bande présente quatre maxima qui apparaissent comme les têtes de quatre séries de raies semblables, chaque série étant semblable à une bande du pôle négatif.

Cette structure par quatre maxima disposés d'une ma-

---

[1]) *Comptes rendus*, 2e semestre 1886.

nière symétrique est caractéristique du troisième groupe; elle est indiquée sur la Planche I par un dessin qui présente l'aspect général d'une bande. Avec deux prismes de spath, la résolution est complète et les raies qui dépendent d'un même maximum se dédoublent; aussi, la bande entière peut être considérée comme formée de huit séries semblables à la série du pôle négatif.

Premier groupe de bandes de l'azote. — Avec deux prismes de flint, les bandes qui, à l'intensité près, se ressemblent toutes, offrent chacune trois maxima successifs. Cette structure, qui a été signalée depuis longtemps, a servi à distinguer ce groupe du groupe suivant plus réfrangible.

Avec une dispersion plus forte, MM. Hasselberg et Piazzi Smyth ont dédoublé un des trois maxima.

Conclusion. — En résumé, l'étude de ces quatre groupes différents offre, d'une manière nette, la vérification de la règle posée.

Dans un même spectre de bandes attribuable à un même composé, toutes les bandes se ressemblent. La structure particulière de la bande apparaît même comme un caractère distinctif de ce spectre.

Spectre de lignes de l'azote.

Le spectre de lignes de l'air a été donné par MM. Hartley et Adeney qui n'ont pas séparé les raies des deux éléments. Je donne ici seulement les raies principales caractéristiques de l'azote qui peuvent servir à le reconnaître dans l'étincelle condensée.

λ.		N.
343,73		290,93
333,18	doublet	300,14
332,99	doublet	300,31
300,78		332,47

OXYGÈNE.

Spectre lumineux. Résultat du Dr Shuster. — Le spectre lumineux de l'oxygène a été étudié presque autant que celui de l'azote (1). Le Dr Shuster, qui a présenté un travail très complet sur ce gaz, a reconnu quatre spectres différents dans la région lumineuse : 1° un spectre continu qui est donné par la lueur jaunâtre et phosphorescente de l'étincelle dans les parties larges des tubes Plücker, et aussi par la partie capillaire aux pressions élevées; 2° un spectre de lignes, appelé *spectre composé* par Shuster, formé de quatre lignes ou groupes de lignes, qui apparaissent aux pressions de quelques millimètres avec l'étincelle sans le condensateur; 3° un autre spectre de lignes appelé *spectre élémentaire,* distinct du précédent, qu'on obtient lorsqu'on ajoute un condensateur et une interruption dans le circuit; 4° un spectre de bandes spécial au pôle négatif.

De plus, le professeur Piazzi Smyth, avec des tubes examinés dans le prolongement de la partie effilée et avec un spectroscope très dispersif, a étudié le spectre de l'oxygène appelé composé par le Dr Shuster, a constaté quelques lignes nouvelles et a résolu en triplets six des raies lumineuses de l'oxygène qui forment un groupe remarquable.

J'ai répété les expériences du Dr Shuster, mais avec des tubes fermés par une lame de quartz, de manière à les étendre à la partie ultra-violette. J'ai retrouvé aussi le spectre continu, mais l'intensité de ce spectre, constitué par une large bande jaune, est très variable avec un même

(1) Plucker, *Poggendorff's Annalen,* t. CVII, p. 518. — Wullner, *Poggendorff's Annalen,* t. CXXXV, p. 515; t. CXXXVII, p. 350; t. CXLIV, p. 481; t. CXLVII, p. 329 (1879). — Shuster, *Philosophical Transactions,* t. CLXX, p. 37 (1879). — Piazzi Smyth, *Proceedings of the Royal Society of Edinburg,* t. XXXII, Partie III.

tube et une même pression. En discutant les conditions dans lesquelles ces changements se produisent, on est conduit à penser que ce spectre n'est pas dû à l'oxygène, mais à une impureté qui est peut-être un composé du soufre.

Spectres ultra-violets de l'oxygène. — Aux pressions plus basses, le spectre composé se montre; en même temps des raies ultra-violettes spéciales apparaissent. Ces raies sont une raie double forte entre H et K du spectre solaire, et d'autres raies plus faibles et plus réfrangibles, à savoir :

Ordre de grandeur, la raie 1 étant la plus forte.	λ ou longueurs d'onde.	N ou nombres de vibrations.
6...........	395,53	252,83
3...........	394,82	253,28
8...........	382,38	261,52
9...........	369,20	270,85
7...........	288,35	346,80

Le spectre ultra-violet, d'ailleurs, est très peu intense, de même que le spectre lumineux; l'oxygène vibre, en effet, difficilement et les moindres impuretés qu'il peut contenir, vapeur d'eau, azote, attirent à eux la puissance de l'étincelle et donnent un spectre presque aussi fort que celui de l'oxygène; de plus, l'ozone produit par l'étincelle électrique oxyde les impuretés carbonées du tube, qui donne, au bout de quelques décharges, le spectre spécial de l'oxyde de carbone.

Lorsqu'on ajoute un condensateur, l'étincelle devient brillante et donne un nouveau spectre de lignes qui correspond au spectre de lignes observé dans l'air entre des électrodes de corps quelconques. Les raies principales de ce spectre dans la région ultra-violette sont les suivantes : elles ont été relevées dans le spectre de l'air, le spectre de l'oxygène pur et de l'oxyde de carbone pur. On y distingue des triplets :

	Ordre de grandeur des raies, 1 étant la plus forte.	λ ou longueurs d'onde.		N ou nombres de vibrations.
α	4	374,96	triplet	266,70
	5	372,74		268,28
	8	371,19		269,40
	6	340,84	triplet	293,39
	7	339,05		294,94
	9	337,78		305,05
β	4	313,94		318,53
	4	313,53		318,95
γ	6	244,75		408,88
	8	243,36		410,91

Les raies marquées α, β, γ sont des raies caractéristiques qui servent à reconnaître l'oxygène avec l'étincelle condensée dans les différents points du spectre.

HYDROGÈNE.

L'hydrogène a été l'objet d'une étude spéciale de M. Cornu qui a pu, le premier, obtenir dans un laboratoire la série complète des raies ultra-violettes de l'hydrogène de λ400-N250 à λ370-N270.

La difficulté de cette recherche est très grande, car les dernières raies de la série apparaissent avec netteté, seulement lorsque l'hydrogène est bien pur; et cette condition est difficile à remplir à cause des impuretés, en général carbonées, qui se dégagent de l'intérieur du tube spectral.

Les détails de cette expérience, qui peut être citée comme un modèle pour la préparation des tubes spectraux, se trouvent dans une Note du *Journal de Physique* (mars 1886).

VAPEUR D'EAU.

Découverte du spectre ultra-violet de la vapeur d'eau. — Le spectre ultra-violet de la vapeur d'eau a été reconnu dans la flamme de l'hydrogène brûlant à l'air. Cette flamme,

à peine éclairante et cependant très chaude, donne un spectre lumineux continu et très faible, mais dans la région ultra-violette elle fournit un beau spectre de bandes caractéristique avec une bande large et intense. Cette découverte a excité l'étonnement à juste titre : elle montre quelles surprises nous réserve l'étude de ces régions nouvelles que l'œil seul ne peut explorer. Elle est due à MM. Liveing et Dewar (*Proceedings of the Royal Society*, 10 juin 1880), qui ont annoncé les premiers l'existence de cette grosse bande attribuable à la vapeur d'eau incandescente.

On la retrouve, en effet, dans la combustion de tous les hydrocarbures, et aussi dans l'étincelle non condensée de tous les gaz humides; si le gaz est desséché avec soin, la bande disparaît. Presque en même temps le célèbre astronome anglais le Dr Huggins publiait le résultat de ses recherches sur le même sujet, et présentait les mêmes conclusions. Son Mémoire offre un dessin assez complet de cette bande qui, tournée vers le rouge, s'étend depuis λ306,20-N326,58, jusqu'à λ326-N306,7.

Deux ans après, MM. Liveing et Dewar annoncèrent une deuxième bande plus réfrangible et plus faible obtenue dans les mêmes conditions : longueur d'onde de la raie arête, d'après leur dessin, λ281,05-N355,81 (*Proceedings*, janvier 1882).

Bande et raie caractéristiques. — Les expériences précédentes ont été faites sur les gaz à la pression atmosphérique, mais, dans les recherches nombreuses que j'ai faites sur les gaz raréfiés, j'ai retrouvé ces deux bandes de la vapeur d'eau, à peu près avec le même aspect. La première bande, en particulier, raie de tête λ306,31-N326,46, est presque inévitable. Elle indique la présence constante de la vapeur d'eau, et, d'ailleurs, les raies qui la composent ont une intensité inégale; la plus forte, qui n'est pas la raie de tête, et a pour longueur d'onde λ308,97-N323,66,

est la dernière à disparaître; elle est caractéristique de la vapeur d'eau.

Illumination de la vapeur d'eau pure aux basses pressions. — La présence constante de ce spectre me conduisit à en faire une étude spéciale; mais, voulant l'obtenir dans des conditions nouvelles, je me proposai d'illuminer la vapeur d'eau seule, sans gaz étrangers et aux basses pressions. A cet effet, un tube contenant de l'eau bien pure fut soudé au tube spectral, et le vide fut fait d'une manière continue avec la trompe. Les bandes de l'air disparurent rapidement, surtout lorsque l'on eut chauffé légèrement l'eau liquide de manière à produire une chasse de vapeur d'eau dans le tube.

Le spectre de la vapeur d'eau, dans ces conditions, est particulièrement intense. La première bande, qui, dans le dessin d'Huggins, s'arrête à λ326-N306,7, se prolonge jusqu'à λ337-N296 par une série régulière de raies; la deuxième bande λ281,07-N355,78 remplit tout l'intervalle qui la sépare de la première; enfin une troisième bande se montre plus réfrangible que la deuxième et très faible. La raie arête de cette bande, non encore signalée, a pour longueur d'onde 260,98-N383,27.

Analogie de structure générale avec le spectre d'absorption de l'oxygène. — Ce spectre de trois bandes examiné dans son ensemble offre la même disposition générale que le spectre des trois bandes telluriques A, B, α. Dans chacun de ces spectres, en effet, les bandes sont tournées vers le rouge et les intensités décroissent régulièrement du rouge au violet. Or le groupe tellurique, qui a été découvert dans le spectre solaire par MM. Langley et Cornu, est dû à l'absorption de l'oxygène d'après les expériences d'Egoroff, confirmées depuis par M. Janssen dans des conditions qui ne laissent prise à aucune objection.

Analogie entre les bandes de la vapeur d'eau et les bandes de l'oxygène résolues en raies fines. — L'analogie

entre les aspects généraux de ces deux spectres qui dépendent d'un même corps simple, l'oxygène, est certes curieuse; mais j'ai cherché si elle se poursuit entre les bandes résolues en raies fines. Les bandes de l'oxygène, comme on sait, sont formées par des séries très régulières de doublets, dont M. Cornu a donné tout récemment des dessins très exacts. Or la première bande de la vapeur d'eau, obtenue successivement avec un et deux prismes de spath, montre dans la partie la plus réfrangible et au centre un mélange assez confus de raies difficile à démêler au premier abord. Mais dans la partie la moins réfrangible, elle présente une série extrêmement régulière de doublets : on peut en compter dix-huit au moins à première vue. Au delà du dix-huitième, la présence de nombreuses raies étrangères devient gênante; mais, avec un microscope à micromètre, on peut retrouver les doublets suivants et remonter jusqu'à leur point de départ, qui est la raie caractéristique de la vapeur d'eau $\lambda 308,97$-N 326,66. On peut compter en tout trente-huit doublets qui forment une série semblable à la série des trente doublets de la bande A, avec cette différence que la série de la vapeur d'eau est notablement plus large [1].

Mais, de plus, on aperçoit nettement, entre les intervalles de la première série de doublets de cette bande, une seconde série identique à la première, plus faible et moins réfrangible, qui se superpose à la première. En dehors de ces deux séries, la bande comprend encore un grand nombre de raies, dont quelques-unes semblent former aussi des séries régulières, dont beaucoup paraissent distribuées comme au hasard.

De toute façon on y distingue deux séries de raies sem-

---

(1) Le relevé complet de cette bande caractéristique, résolue en raies fines, sera donné dans un Mémoire ultérieur, en même temps que les autres bandes des métalloïdes étudiées avec une forte dispersion.

blables aux bandes telluriques et qui en forment comme la charpente.

De même, la deuxième bande de la vapeur d'eau présente deux séries régulières de doublets enchevêtrés; la troisième bande, très faible, ne montre qu'une seule série de doublets.

Aspect du spectre avec une faible dispersion. Existence d'une quatrième bande nouvelle. — La présence de deux séries de doublets semblables, dans les deux plus fortes bandes, n'étonne pas, lorsqu'on examine ces deux bandes avec la faible dispersion d'un prisme de quartz. La *Pl. II* donne, en effet, l'aspect des bandes obtenues dans ces conditions, et chacune apparaît assez nettement comme formée de deux bandes semblables enchevêtrées. La troisième bande, la plus réfrangible, au contraire se montre simple, peut-être à cause de sa faiblesse.

Mais, sur ces épreuves, on peut constater la présence d'une quatrième bande moins réfrangible que les précédentes, attribuée d'abord à une impureté, mais qui doit être rapportée aussi à la vapeur d'eau, à cause de l'absence complète des bandes ordinaires de l'azote et du carbone; elle apparaît aussi simple. Longueur d'onde de la raie arête, $\lambda 342,76$-$N 291,745$.

En résumé donc, le spectre offrirait deux bandes fortes et doubles avec deux bandes faibles et simples.

Explication simple de la différence entre les bandes. — Cette structure s'explique aisément si l'on considère le spectre total comme formé de six bandes semblables, formant deux séries de trois bandes qui empiètent l'une sur l'autre. Les bandes des deux séries sont marquées sur le dessin avec les n°s 1 et 2, et l'on voit que la bande caractéristique de la vapeur d'eau est formée par la superposition de la première bande de la première série et de la deuxième bande de la deuxième série.

Les autres spectres de bandes, et en particulier les pre-

mier et deuxième groupes de l'azote, offrent de semblables exemples de bandes différentes qui se recouvrent.

De plus, les six bandes qui composent le spectre sont caractérisées chacune par une série de doublets semblable à la série de doublets des bandes d'absorption de l'oxygène.

Théorie du professeur Grünwald. — Tels sont les premiers résultats obtenus pour le spectre de la vapeur d'eau. L'intérêt qui s'attache à ce spectre a, d'ailleurs, grandi depuis que le professeur Grünwald, de l'Université de Prague ([1]), guidé par des considérations théoriques, a posé la règle suivante : Les raies obtenues en divisant par deux les longueurs d'onde des raies du deuxième spectre de l'hydrogène ([2]) se retrouvent dans le spectre de la vapeur d'eau. Il présente comme preuve de sa théorie la coïncidence entre 58 raies calculées d'après la loi, et 58 raies relevées dans le spectre de la vapeur d'eau par MM. Liveing et Dewar entre λ 280 et λ 245 ou entre N357 et N418, c'est-à-dire dans une région où les raies de la vapeur d'eau sont faibles ou attribuables à des impuretés.

D'ailleurs, dans le même intervalle, le nombre des raies de la vapeur d'eau, et aussi du deuxième spectre de l'hydrogène, est bien supérieur à 58 ; et les coïncidences reposent sur des rapprochements de longueurs d'onde entre des raies très serrées. Aussi est-il permis d'émettre un doute sur la valeur de la vérification présentée.

Il conviendrait, pour avoir une preuve décisive, de com-

([1]) *Mémoires de l'Académie de Vienne*, juillet 1887.

([2]) Les tubes d'hydrogène ordinaires donnent, outre les raies C, F, G', un grand nombre de raies intenses principalement entre C et F, qui sont attribuées par plusieurs spectroscopistes à l'hydrogène, d'où le nom de deuxième spectre de l'hydrogène. Mais MM. Berthelot et Richard ont rapporté ces raies supplémentaires à un composé hydrogéné du carbone, et les expériences récentes de M. Cornu sur les tubes à hydrogène confirment cette manière de voir.

parer directement avec un réseau concave, ou avec un réseau plan et des miroirs concaves, les deux spectres de la vapeur d'eau et de l'hydrogène juxtaposés, la vapeur d'eau étant donnée par le premier spectre de deuxième ordre du réseau, et l'hydrogène par le spectre de premier ordre. Les plaques nouvelles, sensibles pour le rouge et le jaune, que l'on trouve dans le commerce, permettraient peut-être de faire cette composition directe.

De toute façon, l'étude du spectre de la vapeur d'eau, assez complexe, en réalité, devra être reprise dans des conditions nouvelles, si l'on veut éclaircir d'une manière plus complète la structure de ce spectre et les relations qu'il présente avec les spectres des corps composants. De plus, il faut remarquer que ce spectre est obtenu à une très haute température, et que les réactions chimiques auxquelles la flamme d'hydrogène peut donner lieu ne peuvent être exactement déterminées. Ce spectre a été rapporté par MM. Liveing et Dewar et le Dr Huggins à la vapeur d'eau incandescente; mais, en réalité, leurs expériences établissent seulement que les éléments de la vapeur d'eau sont nécessaires à sa formation.

CARBONE.

Spectre de lignes. — Le spectre de lignes ultra-violet du carbone s'obtient facilement en faisant éclater l'étincelle condensée de la bobine entre deux électrodes de charbon. On trouve d'ailleurs facilement dans le commerce du graphite très pur, qui ne présente pas les impuretés ordinaires du charbon. Le même spectre de lignes se retrouve aussi avec tous les gaz carbonés, lorsque l'étincelle qui les traverse est renforcée par un condensateur. Aussi, dans la plupart des tubes spectraux qui contiennent en général des impuretés carbonées, les raies ultra-violettes du carbone apparaissent aussitôt que l'on emploie un condensateur assez puissant.

Les raies suivantes ont été relevées, à la fois dans l'étincelle jaillissant dans l'air entre deux morceaux de graphite pur et dans l'étincelle traversant le gaz oxyde de carbone.

Ordre de grandeur.	Longueurs d'onde.	Nombres de vibrations.
3................	392,06	255,06
4................	387,67	257,95
4................	299,45	333,94
5................	296,80	336,92
3................	283,70	352,48
3................	283,61	352,59
4................	274,68	364,05
3................	251,19	398,20
3................	250,89	398,58
1................	247,85	403,46
2................	229,65	435,44

Le spectre est donné jusqu'à la limite de transparence du spath d'Islande.

La raie caractéristique λ247,85, qui est la plus forte, est aussi la plus longue ; elle est, relativement aux autres, une raie de basse température : aussi se montre-t-elle avec l'étincelle non condensée. C'est une raie presque inévitable.

Lorsque l'étincelle éclate dans l'air, le spectre comprend, outre ces lignes, un beau spectre de bandes, à la fois lumineux et ultra-violet, qui a été rapporté par MM. Liveing et Dewar au gaz cyanogène. Il sera étudié spécialement au paragraphe du cyanogène.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS ET OXYGÉNÉS DU CARBONE.

L'étincelle condensée dans tous les gaz carbonés donne le spectre de lignes décrit ci-dessus ; mais, lorsque le circuit ne comprend pas de condensateur, on obtient dans

les deux régions lumineuses et ultra-violettes de beaux spectres de bandes. Le présent paragraphe est réservé aux spectres de bandes ultra-violets que présentent, dans ces conditions, les composés hydrogénés et oxygénés du carbone.

Spectre lumineux. Deux groupes. — Le spectre de bandes de ces mêmes composés dans la région lumineuse a été l'objet de travaux importants ([1]). Il comprend, au moins, deux groupes de bandes distincts. L'un de ces groupes est le spectre bien connu de la partie bleuâtre des flammes hydrocarbonées, qui offre un intérêt tout spécial, car on le retrouve dans les comètes; je l'appellerai premier groupe. L'autre groupe, qui sera le deuxième, se produit dans les tubes de Geissler aux basses pressions; il annonce la présence d'impuretés carbonées et est par suite, très difficile à éviter. Le relevé le plus complet de ces deux groupes qui ait encore été fait est dû au professeur Piazzi Smyth, d'Edimbourg, qui a étudié ces bandes lumineuses avec un appareil très dispersif et les a résolues en raies fines.

Mais l'origine de ces deux groupes a soulevé une très vive discussion qui, en réalité, est encore ouverte, bien que des résultats importants aient déjà été obtenus. Deux opinions, en effet, ont été émises, mais elles s'appuient l'une et l'autre sur des expériences probantes.

Angström et Thalén ont observé l'étincelle jaillissant

([1]) *Philosophical Transactions of Edinburg*, t. XXI, 1857; *phical Transactions*, t. CLII, 1862. — MORREN, *Annales sique et de Chimie*, t. IV, 1865. — *Poggendorff's Annal* 1864. — *Philosophical Magazine*, t. XXXVIII, XLVIII, X STROM et THALEN, *Nova Acta regiæ Societatis Ups* LOCKYER, *Proceedings of the royal Society*, t. XXX DEWAR, *Proceedings of the royal Society*, t. XXX. — *Transactions of the royal Society of Edinburg*, t. FIEVEZ, *Annales de l'Observatoire de Bruxelles*.

entre deux électrodes de charbon, successivement dans les gaz hydrogène, oxygène et azote, et ont obtenu successivement le groupe n° 1, le groupe n° 2 et le spectre de combustion du cyanogène. Chacun de ces spectres étant seul, ils ont attribué naturellement le groupe n° 1 aux hydrocarbures ou à l'acétylène, le groupe n° 2 à l'oxyde de carbone et le dernier spectre au cyanogène.

Mais, d'autre part, Altfield, et tout récemment MM. Liveing et Dewar ont retrouvé le groupe n° 1 ou spectre des comètes, intense, dans la combustion du cyanogène liquide bien desséché et de l'oxygène également sec. De plus, on l'obtient encore en faisant passer l'étincelle dans le cyanogène, l'oxyde de carbone, le sulfure de carbone préparés et desséchés avec soin. Aussi l'opinion d'Altfield, qui attribue ce groupe à la vapeur de carbone seule, est-elle la plus probable.

Quant au deuxième groupe lumineux, il ne soulève pas les mêmes objections et est rapporté par la plupart des auteurs à un composé oxygéné du carbone.

Spectre ultra-violet de l'oxyde de carbone aux hautes pressions.— L'oxyde de carbone fut essayé en premier lieu, d'abord aux pressions voisines de la pression atmosphérique, puis aux pressions ordinaires des tubes de Plücker. Les résultats, dans les deux cas, sont différents.

Un tube à électrodes, sans partie capillaire, fermé par une lame de quartz, fut rempli de gaz oxyde de carbone, obtenu avec l'acide oxalique, l'acide sulfurique et la potasse, la pression intérieure étant environ de 550^{mm}. L'étincelle, non condensée dans ce tube, est d'un beau vert et donne, chose curieuse, le spectre des hydrocarbures (groupe n° 1) seul et très brillant et pas une trace du groupe n° 2 ou de l'oxyde de carbone. Dans la région ultra-violette, il n'offrit pour ainsi dire pas de radiations; une longue pose parvint seulement à déceler la raie ultra-violette du spectre de lignes du carbone λ 247,85-

N 403,46, qui apparaît faible, avec une trace de la forte bande ultra-violette du cyanogène. Avec un condensateur dans le circuit, le même tube donne, dans les deux régions, les spectres de lignes du carbone et de l'oxygène intenses.

Cette expérience est instructive, car elle peut, jusqu'à un certain point, être présentée comme une preuve en faveur de l'opinion qui attribue le premier groupe au carbone et non aux hydrocarbures; elle montre aussi que le groupe de l'oxyde de carbone et les spectres ultra-violets manquent à ces pressions élevées.

Spectre ultra-violet aux basses pressions. Deux groupes. — Mais, à une pression de quelques millimètres, l'oxyde de carbone préparé par les mêmes moyens donne, avec un tube de Plücker, dans la région lumineuse, le deuxième groupe seul, et dans la région ultra-violette, un très beau spectre de bandes. Ce spectre est identique à celui déjà rencontré dans les premiers essais avec les tubes non préparés par des moyens spéciaux. Il a été obtenu aussi avec un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, avec l'acide carbonique, avec l'acétylène et avec le cyanogène; mais, avec ce dernier gaz, il est mélangé avec les bandes de l'azote et du cyanogène. Ce spectre, en raison de son importance, a été relevé avec soin; il est représenté sur la Planche II à l'échelle des nombres de vibrations.

Le dessin indique deux groupes distincts de bandes ultra-violettes; il y a, en effet, dans cette région, au moins deux groupes différents que l'on sépare aisément; car le groupe le moins réfrangible ou *troisième groupe* a ses bandes tournées vers l'ultraviolet, de même que les deux groupes lumineux; au contraire, le groupe le plus réfrangible ou *quatrième groupe* a ses bandes dégradées vers le rouge.

La distinction entre le deuxième et le troisième groupe

qui se suivent, et dont les bandes ont la même orientation, ne paraît pas aussi facile; mais, avec un seul prisme de spath, les bandes dans les deux groupes apparaissent avec une structure très différente; ce qui permet de les séparer. Les bandes du deuxième groupe, en effet, ont, avec cette faible dispersion, exactement l'aspect qui leur est donné dans le dessin d'ensemble, dessin qui les représente avec un seul maximum; les bandes du troisième groupe présentent au contraire plusieurs maxima très nets et très rapprochés. Le dessin d'une bande de ce dernier groupe (*Pl. II*) le montre nettement.

Origine de ces groupes. — La recherche de l'origine exacte des groupes ultra-violets est très difficile, surtout parce que l'on doit opérer aux basses pressions. On peut affirmer cependant qu'ils sont liés à la présence du carbone, et de plus qu'ils ne dépendent en aucune façon de l'azote; car ils ont été obtenus sans trace aucune des raies et bandes de ce dernier gaz. Ils se montrent tous deux vigoureux dans l'oxyde de carbone et l'acide carbonique; mais avec les gaz hydrogénés du carbone et en présence du sodium, le troisième groupe offre une intensité relativement moindre, ce qui fait supposer qu'il est dû à un composé oxygéné. Le quatrième groupe, qui conserve, dans tous les cas, la même force serait plutôt attribuable à la vapeur de carbone seule. Mais ce sont là de simples présomptions.

Description du troisième groupe. — Le troisième groupe offre, dans son ensemble, la même disposition générale de bandes que le deuxième groupe de l'oxyde de carbone. Il offre, de même que ce dernier, une première série de bandes très fortes à laquelle se superpose une deuxième série plus faible et plus réfrangible; de plus, il présente une troisième série beaucoup plus réfrangible que les précédentes et qui est moins nettement indiquée dans le deuxième groupe. Le dessin d'une bande type de ce

groupe, qui se trouve au-dessous du spectre, se rapporte à une bande de la première série. Ces bandes, pour la résolution complète en raies fines, exigent une très forte dispersion et deux prismes de spath ne suffisent pas à les éclaircir absolument. Cependant, on y distingue nettement au moins deux séries de raies enchevêtrées, analogues à la série des bandes négatives de l'azote, dont les intervalles croissent d'une manière régulière.

Description du quatrième groupe. Analogie avec le spectre de l'iode. — Le quatrième groupe est l'un des spectres les plus curieux que l'on puisse citer.

Il diffère, par l'aspect général et l'orientation, des bandes de tous les autres spectres étudiés dans ce travail, bien que, à certains égards, on puisse le rapprocher du premier groupe de l'azote. Parmi les spectres connus, celui auquel on peut le comparer le plus justement est le spectre d'absorption de la vapeur d'iode. Ce dernier spectre a été relevé et étudié par M. Thalén, qui a divisé les bandes en sept séries semblables et enchevêtrées. Or le quatrième groupe du carbone peut de même être divisé en séries semblables disposées de la même manière, les unes par rapport aux autres; ce qui donne lieu au même aspect général. Ces séries sont indiquées sur le dessin par des numéros différents. Dans chaque série, de même que pour le spectre de l'iode, lorsqu'on va du rouge au violet, les intervalles des bandes diminuent régulièrement; en outre, les intensités des bandes vont d'abord en croissant jusqu'à un certain maximum, et ensuite décroissent constamment (¹).

De plus, toutes les bandes de ce groupe remarquable ont la même structure très simple. Examinées avec un prisme de spath, elles présentent, toutes, deux maxima

(¹) Ces variations des intensités ne sont pas indiquées d'une manière très nette sur la Planche.

successifs très rapprochés, ainsi que l'indique le dessin placé au-dessous du groupe ; avec deux prismes, la bande est résolue nettement en raies fines ; et les deux maxima indiqués correspondent à deux séries de raies enchevêtrées ; chaque série étant telle, que les intervalles croissent régulièrement de la tête de la bande vers la partie dégradée.

Ce spectre fournit une vérification très nette de la règle posée précédemment : les spectres de bandes offrent la répétition de bandes semblables ou de séries de raies semblables.

CYANOGÈNE.

La combustion du cyanogène dans l'air et dans l'oxygène donne plusieurs groupes de bandes et en particulier deux groupes attribués au cyanogène, à savoir, un premier groupe dans le rouge et le jaune, avec des bandes dégradées vers le rouge extrême ; puis, un deuxième groupe dans le bleu et le violet, dont les bandes sont dégradées en sens inverse et qui se prolongent dans l'ultraviolet ([1]). Il sera question exclusivement de ce groupe dans le présent Mémoire.

Deuxième groupe du cyanogène. — Le deuxième groupe se retrouve dans l'étincelle non condensée du gaz cyanogène à la pression ordinaire et aux basses pressions ([2]) et aussi dans l'arc électrique et l'étincelle condensée entre deux pôles du charbon. Les recherches nombreuses que MM. Liveing et Dewar ont faites sur ce groupe établissent que le carbone et l'azote sont nécessaires à

([1]) Ciamician, *Mémoires de l'Académie de Vienne*, t. LXXXII ; 1880. — Liveing et Dewar, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXX. — Lockyer, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXX. — Huggins, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXXIII.

([2]) Le premier groupe ne se retrouve pas dans l'étincelle du cyanogène aux basses pressions.

sa formation. Il apparaît dans toutes les circonstances où ces deux corps sont réunis.

Le moyen le plus simple de l'obtenir est de faire jaillir l'étincelle condensée entre deux pôles de charbon. Ce moyen a servi pour le relevé des longueurs d'onde de ce groupe. La bande ultra-violette λ 388,31 ou N 257,52 est la plus forte du groupe. Elle est obtenue avec une intensité vraiment extraordinaire dans l'arc électrique jaillissant entre deux pôles de graphite pur ; elle étend alors ses ramifications au moins jusqu'à λ 365-N 274. Elle est presque inévitable dans les tubes spectraux, qui contiennent, en général, un peu d'azote et de carbone.

Le spectre considéré dans son ensemble se rapproche du premier groupe des hydrocarbures. Les bandes, avec une faible dispersion, ont toutes le même aspect et ne présentent qu'un seul maximum à la tête même de la bande ; elles ont donc la figure qui leur est donnée sur le dessin d'ensemble.

Ce groupe du cyanogène est un spectre de haute température. — Ce spectre se distingue de tous les précédents par la particularité suivante. Il apparaît très vigoureux avec l'étincelle non condensée dans les gaz, mais l'étincelle condensée à la pression ordinaire le donne avec une intensité égale, ce qui n'a lieu au même degré pour aucun des spectres présentés dans ce Mémoire. Ce groupe du cyanogène est donc un spectre de haute température qui apparaît avec les spectres de lignes ; et, d'ailleurs, M. Lockyer a signalé la présence de la bande λ388-N 257 dans le spectre solaire, où elle est renversée exactement comme les raies métalliques. De plus, elle a été signalée par le Dr Huggins dans quelques comètes ; mais elle apparaît alors brillante et non renversée.

TABLEAU DES LONGUEURS D'ONDE ET NOMBRES DE VIBRATIONS.

Spectre de comparaison.

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations.
	Aluminium.	
396,16........	252,423	Raie AlH'.
394,40........	253,549	Raie AlK'.
358,67........	278,807	Large.
309,27........	323,342	»
308,21........	324,454	»
281,61........	355,101	»
237,34........	421,335	»
198,96........	502,613	Al 30 de M. Soret.
	Cadmium.	
361,28........	276,793	Cd 9 de M. Mascart.
361,03........	276,985	Cd 9 id.
346,62........	288,500	Cd 10 id. Raie double.
340,36........	293,806	Cd 11 id.
274,85........	363,834	Cd 17 id.
257,32........	388,621	Cd 18 id.
231,29........	432,357	Cd 23 id.
228,78........	437,101	»
226,48........	441,540	Cd 24 id.
219,45........	455,684	Cd 25 id.
214,41........	466,396	Cd 26 id.
	Zinc.	
334,49........	298,962	Double.
330,25........	302,800	Double.
328,22........	304,673	»
255,82........	390,899	Zn 19 de M. Soret.
250,24........	399,616	Zn 20 id.
213,82........	467,683	Zn 26 id.
209,97........	476,258	Zn 27 id.
206,40........	484,496	Zn 28 id.
206,15........	485,083	$Zn\ 28_2$ id.
202,51........	493,802	Zn 29 id.

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations.
	Étain.	
379,95	263,192	»
326,16	306,597	»
303,29	329,717	»
300,76	332,491	»
286,20	349,406	»
283,89	352,249	»
270,57	369,590	»
242,94	401,624	»
242,18	412,916	»
235,46	424,700	»

Spectre de bandes de l'azote.

Deuxième groupe (bandes ultra-violettes).

Nota. — Les nombres de vibrations correspondent à la raie milieu du triplet de tête.

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations.
394,15	253,71	»
389,35	256,84	»
385,62	259,32	»
380,42	262,87	»
375,445	266,35	»
370,93	269,59	»
367,05	272,44	»
364,09	274,66	»
357,60	279,64	»
353,64	282,83	»
349,91	285,79	»
346,81	288,34	»
344,53	290,25	»
337,08	296,66	Bande caractéristique.
333,81	299,57	»
330,87	302,23	»
328,42	304,49	»
326,71	306,08	»
315,83	316,63	»
313,49	318,99	»

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations.
311,575	320,95	»
310,32	322,25	»
297,61	336,02	»
296,08	337,725	»
295,24	338,705	»
281,87	354,77	»
281,31	355,48	»

Troisième groupe du pôle positif.

NOTA. — Les nombres de vibrations se rapportent à la raie la moins réfrangible de la bande.

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations.
300,72	332,535	»
289,62	345,28	»
285,79	349,91	»
280,92	355,97	»
276,27	361,96	»
272,17	367,415	»
267,95	373,20	»
263,88	378,96	»
261,06	383,05	»
259,61	385,19	»
255,89	390,79	»
252,48	396,07	»
249,90	400,16	»
247,90	403,385	»
244,69	408,68	»
241,69	413,75	»
237,03	421,885	Bande caractéristique.
231,57	431,83	»
228,92	436,83	»
226,81	440,895	»
224,43	445,57	»
222,21	450,02	»
215,41	464,23	»
205,27	487,16	»

Groupe du pôle négatif (bandes ultra-violettes).

Nota. — Les nombres de vibrations se rapportent à la raie la moins réfrangible de la bande.

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations
391,37........	255,51	Bande caractéristique.
388,39........	257,47	»
385,71........	259,26	»
358,15........	279,215	»
356,35........	280,620	»
354,82........	281,83	»
329,85........	303,17	»
329,61........	303,969	»

Spectres de bandes des composés hydrogénés et oxygénés du carbone.

Deuxième groupe (bandes ultra-violettes).

Les nombres de vibrations se rapportent à la raie la moins réfrangible.

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations.
389,31........	256,86	»

Troisième groupe.

Nota. — Les nombres de vibrations se rapportent à la raie la moins réfrangible de la bande.

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations.
382,51........	261,43	»
369,87........	270,36	»
361,27........	276,80	»
349,27........	286,31	»
341,84........	292,53	»
330,53........	302,54	»
324,18........	308,47	»
313,46........	319,02	»
307,99........	324,69	»
297,63........	335,980	»
283,20........	353,105	»

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations.
279,275	353,07	»
271,135	368,82	»
266,515	375,21	»
259,71	385,04	»
248,99	401,62	»
238,90	418,59	»
229,52	435,69	»

Quatrième groupe.

NOTA. — Les nombres de vibrations se rapportent à la raie la plus réfrangible de la bande.

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations.
263,155	380,00	»
259,90	384,76	»
256,82	389,37	»
255,68	391,11	»
253,87	393,89	»
252,41	396,175	»
251,08	398,27	»
249,27	401,13	»
248,42	402,54	»
246,33	405,96	»
245,88	406,695	»
243,50	410,68	»
242,50	412,37	»
240,74	415,37	»
239,40	417,705	»
238,15	419,90	»
236,48	422,865	»
235,63	424,39	»
233,77	427,765	»
233,25	428,72	»
231,14	432,64	»
230,97	432,95	»
230,17	434,46	»
228,62	437,40	»
227,35	439,85	»
226,16	442,155	»
224,67	445,09	»
223,78	446,86	»

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations.
222,07........	450,30	»
221,53........	451,40	»
219,59........	455,385	»
219,40........	455,78	»
218,81........	457,005	»
217,23........	460,335	»
216,16........	462,615	»
214,99........	465,14	»
213,65........	468,045	»
212,78........	469,96	»
211,27........	473,33	»
208,93........	478,62	»
206,68........	483,825	»
204,56........	488,85	»

Spectres de bandes du cyanogène.

Nota. — Les nombres de vibrations se rapportent à la raie la plus réfrangible.

Partie ultra-violette.

Longueurs d'onde. L.	Nombres de vibrations. N.	Observations.
388,31........	257,52	Bande caractéristique
387,14........	258,30	»
386,21........	258,93	»
385,47........	259,42	»
385,09........	259,67	»
359,03........	278,53	»
358,58........	278,88	»
358,37........	279,04	»
336,01........	297,61	»

PLANCHES.

Les deux Planches ci-jointes donnent pour chaque groupe : 1° un dessin d'ensemble qui montre la disposition générale et les intensités relatives des bandes ; 2° un dessin spécial qui donne l'aspect d'une bande obtenue avec un ou deux prismes de quartz ou de spath d'Islande, ou de flint. Le deuxième dessin est inutile pour les pre-

mier et deuxième groupes des composés hydrogénés et oxygénés du carbone, et pour le deuxième groupe du cyanogène qui, avec cette dispersion relativement faible, ne présentent qu'un seul maximum.

SUR L'ÉTAT DE LA POTASSE DANS LES PLANTES, LE TERREAU ET LA TERRE VÉGÉTALE, ET SUR SON DOSAGE;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

Divers faits observés dans le cours de nos recherches nous ont conduits à reprendre l'examen de l'état de la *potasse* dans les plantes, dans la terre où elles sont cultivées, et dans le terreau, produit intermédiaire de la désagrégation spontanée des plantes annuelles. Il s'agit de savoir jusqu'à quel point la potasse se trouve, dans ces diverses matières, à l'état de sels solubles dans l'eau; de sels insolubles attaquables par les acides étendus; enfin de sels insolubles, résistant plus ou moins longtemps aux acides étendus : questions fort intéressantes, non seulement pour le dosage de cet alcali, mais pour l'étude de la nutrition des végétaux et des échanges qui s'opèrent entre le sol et les êtres vivants. Disons d'abord que, d'après nos essais, il n'existe pas de démarcation absolue entre les trois états de la potasse signalés ci-dessus, quant au fait même de leur passage de la terre aux végétaux. Avec le temps, tous les degrés intermédiaires d'utilisation se produisent : c'est là une circonstance essentielle à connaître pour l'analyse exacte des terres et pour la détermination des engrais complémentaires.

Nous avons également étendu nos recherches à la *chaux*, au *phosphore* et au *soufre*. Les résultats relatifs à ces derniers éléments seront exposés séparément.

Ces études font suite à nos travaux sur le dosage dans la terre du *carbone*, tant à l'état de composés solubles dans les acides étendus et froids, qu'à l'état de composés insolubles (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 74), et sur le dosage de l'*azote* des composés azotés, sous leurs diverses formes d'azotates, d'ammoniaque libre et de principes susceptibles d'en fournir avec une facilité diverse, sous l'influence déjà connue des alcalis, comme sous l'influence, peu étudiée avant nous, des acides étendus (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XI, p. 317).

PREMIÈRE PARTIE.

TERRE VÉGÉTALE.

Commençons par la terre végétale. L'échantillon examiné a été pris sur la lisière d'une prairie, passé au tamis de 1^{cm}, séché à l'air libre, puis pulvérisé et repassé au tamis de $1^{mm},7$, de façon à le débarrasser des débris végétaux visibles et des petits cailloux. Ces derniers ont été broyés finement et mêlés soigneusement à la terre. Dans son état final, celle-ci contenait pour 1^{kg} sec (supposé à 110°) :

Carbone organique		$23^{gr},5$
Chaux (carbonate et sulfate)		32,7
Azote	au commencement de la saison	1,66
	à la fin de la saison	1,73

Nous avons examiné sur cette terre :

L'action de l'eau pure, dans diverses conditions ;

L'action de l'acide chlorhydrique, diversement concentré et à différentes températures ;

L'action de l'acide azotique pur (4HO), froid et bouillant, et, aussi dans des conditions d'oxydation prolongée, telles qu'elles sont définies par les Traités d'analyse chimique appliquée à l'Agriculture.

Nous avons encore étudié les effets de l'incinération, suivie de l'action de l'eau ou des acides étendus.

1. Dosage de la potasse totale.

Débutons par le dosage exact de la potasse totale, dosage indispensable pour donner la connaissance des réserves de fertilité d'une terre : c'est d'ailleurs la seule mesure rigoureuse qui permette de déterminer la nature et la proportion des engrais complémentaires.

Nous rappellerons d'abord que tout procédé analytique, qui ne détruit pas complètement les silicates insolubles, ne fournit pour le dosage de la potasse que des notions extrêmement imparfaites et insuffisantes ; c'est ce que montreront nos expériences relatives à l'action de l'eau et des acides sur la terre, action dont les résultats varient entre des limites indéfinies, suivant la température, la durée du contact et la concentration des réactifs.

On commence par chauffer la terre avec ménagement, au contact de l'air, de façon à brûler les composés organiques. Il n'est pas nécessaire et il peut même être nuisible de pousser l'incinération jusqu'à la destruction totale du charbon, cette opération exigeant parfois une forte température, à laquelle la potasse commencerait à se volatiliser et la cendre s'effriterait. Il suffit de détruire les matières hydrocarbonées naturelles, par une carbonisation qui n'a pas besoin d'être poussée à fond.

Ce résultat atteint, la potasse demeure en partie à l'état de composés solubles dans l'eau, en partie à l'état de silicates attaquables par les acides ordinaires, en partie à l'état de silicates inattaquables par ces mêmes alcalis.

Cette répartition de la potasse, après la calcination du sol, n'est pas exactement la même qu'avant la destruction de la matière organique, ainsi qu'il sera dit plus loin. Mais ce changement importe peu, au point de vue du dosage de la potasse totale.

Pour décomposer complètement les silicates insolubles dans les acides ordinaires, et pour amener la totalité des alcalis, de la potasse, en particulier, à l'état soluble, on peut recourir à deux ordres de procédés. Les uns sont fondés sur l'attaque des silicates par les carbonates alcalins (potasse, soude), ou par les carbonates alcalino-terreux (chaux, baryte); opération qui rend les silicates basiques et permet de les attaquer ensuite complètement par les acides ordinaires. Les autres procédés d'analyse reposent sur l'attaque des silicates par l'acide fluorhydrique, ou par les fluorures. Tous ces procédés d'ailleurs sont décrits en détail, dans les Traités classiques de Rose et de Frésénius. Nous dirons seulement que nous avons tout d'abord écarté l'emploi des carbonates de potasse et de soude, lesquels introduisent des alcalis solubles, alcalis dont on est obligé de savoir le poids très exactement, afin de pouvoir le retrancher du résultat obtenu. Nous avons également, après divers essais, renoncé aux carbonates de chaux et de baryte, qui introduisent une masse considérable de bases étrangères, destinées à être éliminées ensuite, et qui ne permettent guère le dosage ultérieur de la chaux.

Restait à choisir entre l'acide fluorhydrique et le fluorhydrate d'ammoniaque, lesquels offrent l'un et l'autre un avantage inappréciable, celui de disparaître à la fin de l'attaque, en faisant disparaître en même temps la silice, si encombrante, si difficile à précipiter en totalité et à laver exactement. Nous avons employé de préférence le fluorhydrate d'ammoniaque, sel bien défini, que le commerce fournit aujourd'hui à l'état de pureté et en masses considérables. On doit vérifier avec soin qu'il ne laisse aucun résidu visible ou pondérable, lorsqu'on en volatilise 10^{gr} à 20^{gr} dans une capsule de platine.

Un poids connu de terre est donc incinéré à une basse température, de façon à y maintenir les alcalis fixes et à

éviter l'agglomération et l'effrittage des cendres. On pèse le résidu; on en prend 15gr à 20gr; on mélange la matière avec 4 à 5 fois son poids de fluorhydrate d'ammoniaque pur, dans une capsule de platine. On chauffe alors doucement, sans dépasser la consistance pâteuse. On laisse refroidir, on humecte avec de l'acide sulfurique concentré et l'on chauffe de nouveau, très doucement d'abord, jusqu'à absence de vapeurs acides notables. Après refroidissement, on humecte fortement avec de l'acide chlorhydrique concentré; on laisse reposer, on ajoute de l'eau et on chauffe doucement. Tout doit se dissoudre au bout de quelque temps. S'il y a un résidu, il sera isolé par décantation, séché et repris par le fluorhydrate d'ammoniaque, puis par l'acide sulfurique, comme plus haut, jusqu'à ce que tout entre en dissolution dans la liqueur acide finale : ce qui arrive d'ordinaire après deux traitements. Quelquefois un troisième est nécessaire.

La liqueur contient toutes les bases primitivement unies à l'acide silicique et aux autres acides, que ceux-ci aient été préexistants dans la terre, produits pendant l'incinération, ou ajoutés pendant les derniers traitements, comme il arrive spécialement pour les acides sulfurique et chlorhydrique.

En poursuivant l'analyse, on se débarrasse des terres et des terres alcalines, conformément à la marche indiquée par Frésénius et les autres traités d'Analyse (ammoniaque étendue; puis oxalate d'ammoniaque; puis évaporation et calcination; imbibition avec du carbonate d'ammoniaque pour éliminer la magnésie, etc.). On obtient finalement la potasse et la soude à l'état de sulfates, mêlés de chlorures. On élimine alors l'acide sulfurique au moyen de l'acétate de plomb, par un procédé connu; on sépare le plomb ensuite par l'hydrogène sulfuré; puis on évapore avec addition d'acide chlorhydrique; on ramène ainsi les alcalis à l'état de chlorures, que l'on précipite par le chlo-

rure de platine, avec les précautions ordinaires et en suivant la marche classique. C'est donc en définitive sous la forme de chloroplatinate que nous préférons doser la potasse.

En opérant ainsi, trois dosages, avec élimination de silice par le fluorhydrate d'ammoniaque, ont fourni, pour 1kg de terre sèche, la potasse étant estimée comme KO = 47,1 :

	gr 8,94
	8,93
	8,89
Moyenne :	8,92

Pour préciser, le traitement de la première analyse a été fait sur 15gr de terre; ce qui a fourni 0gr,6953 de chloroplatinate ($PtCl^2$, KCl); soit 0gr, 1342 de potasse. D'où l'on conclut pour 1 kilogramme

$$KO = 8,94.$$

Dans les deux autres analyses, on a procédé différemment. Après élimination de la silice par le fluorhydrate et élimination des terres, on a transformé les alcalis solubles en sulfates neutres, que l'on a pesés en bloc. Puis on y a dosé l'acide sulfurique, sous forme de sulfate de baryte. On a calculé ensuite les doses relatives de potasse et de soude. On a trouvé ainsi :

KO.	NaO.
8,93	4,13
8,89	4,24

En réunissant ces deux dosages de potasse au précédent, on a la moyenne 8gr,92 donnée plus haut.

On voit que la *soude* (NaO = 31) s'élève à 4gr,18 par kilogramme de terre.

Étudions maintenant l'action de l'eau, des acides et de divers autres composés sur la terre. Cette étude est fort intéressante; car elle éclaircit les conditions dans lesquelles

les alcalis peuvent être cédés par la terre, soit aux végétaux, soit aux eaux de drainage; et elle jette un jour nouveau sur ce que l'on a appelé le *pouvoir absorbant* de la terre, désignation conventionnelle qui exprime un fait, sans en fournir l'interprétation.

EAU PURE.

1° *Action de l'eau pure sur la terre.* — On a pris un pot contenant 50^{kg} de terre (supposée sèche), et 5^{kg} d'eau environ, qui s'y trouvait contenue naturellement. La terre occupait une surface de 1520^{cq} et une épaisseur de 50^{cm} environ. Le pot était percé de trous par en bas; un large plat se trouvait au-dessous, et les eaux récoltées dans ce plat s'écoulaient, par un orifice ajusté à un tube, dans un flacon destiné à les recueillir. On a lessivé avec 50^{kg} d'eau, ajoutée successivement; ce qui répondrait à une couche d'eau totale de 33^{cm}. Cette eau, après avoir traversé la terre, a été récoltée à la partie inférieure, comme il vient d'être dit.

L'addition de l'eau, disons-nous, a été successive. Voici comment on opère : on ajoute d'abord, en brassant la terre, une quantité d'eau suffisante pour mouiller toute la masse et déterminer l'écoulement du liquide. On laisse celui-ci s'écouler jusqu'à arrêt. Puis on ajoute quelques litres d'eau, en brassant de nouveau. On laisse s'écouler, et on répète cinq à six fois l'opération, qui constitue un lessivage méthodique. On a recueilli les $\frac{9}{10}$ environ de l'eau ainsi ajoutée. Les dernières parties ne contenaient plus aucune trace de nitrates (elles occupaient le volume de cinq litres environ). On a évaporé toutes ces eaux réunies et on a dosé la potasse du résidu. A cet effet, on a repris le résidu par l'eau régale, à l'ébullition, puis par l'acide azotique. On a ensuite étendu d'eau pure, de façon à obtenir un volume déterminé. C'est sur une fraction définie de cette liqueur que l'on a dosé la potasse. Le poids du chloroplatinate obtenu a été de $0^{gr},4137$;

répondant à $0^{gr},0798$ de potasse, KO. Ce qui faisait, en définitive, pour 1^{kg} de terre sèche : $KO = 0^{gr},0029$.

Telle a été la proportion d'alcali éliminée par l'action de l'eau froide, employée par lixiviation, sous un poids égal à celui de la terre.

On voit par là combien l'influence du drainage pour enlever la potasse à la terre est limitée.

Nous avons examiné ensuite avec plus de détail la marche de cette élimination de la potasse, en déterminant la potasse dans les quantités d'eau successivement recueillies. Nous avons trouvé ainsi que l'élimination de la potasse croît avec la dose de l'eau : d'abord proportionnellement, tant qu'on demeure dans les limites des quantités employées ci-dessus, et même beaucoup au delà. Mais si la dose d'eau augmente toujours, la potasse éliminée par une quantité d'eau déterminée diminue progressivement; de telle façon que la dose totale de potasse, susceptible d'être enlevée immédiatement par l'eau à la terre, paraît tendre vers une limite; du moins tant que les traitements sont exécutés dans un court intervalle de temps. La proportion que l'on obtient dans les derniers traitements est alors excessivement faible, et elle répond sans doute à l'attaque des silicates contenus dans la terre, par l'eau qui humecte celle-ci et qui se charge peu à peu d'acide carbonique, et par divers autres agents.

Pour préciser davantage ces notions, voici les résultats observés en opérant sur des quantités de terre plus limitées et avec des quantités d'eau plus considérables.

2° *Action de l'eau pure en excès.* — 200^{gr} de la même terre sèche sont délayés dans un litre d'eau distillée froide. Après 24 heures, on décante, on lave avec un nouveau litre d'eau. On a extrait ainsi une dose de potasse répondant à $0^{gr},0318$ de chloroplatinate; soit $0^{gr},061$ de potasse. On en déduit, pour 1^{kg} de terre sèche :

KO .... $0^{gr},0305$

La proportion de potasse est ici décuple très sensiblement de la précédente, la proportion relative de l'eau ayant pareillement décuplé; ce qui confirme la proportionnalité signalée plus haut.

Mais cette progression ne se soutient pas, lorsqu'on accroît la dose de l'eau.

3° *Action de l'eau pure en très grand excès.* — 100^{gr} de la même terre sèche ont été traités par 1 litre d'eau froide, pendant $1^{h}\,30^{m}$. On filtre alors, etc. On a obtenu, en définitive : $0^{gr},0341$ de chloroplatinate, répondant à $0^{gr},0067$ de potasse.

D'où l'on conclut que l'eau a extrait de 1^{kg} de terre

KO.................. $0^{gr},067$.

Ce nombre est à peu près double du précédent, le rapport de l'eau à la terre ayant pareillement doublé.

Jusqu'ici la proportionnalité se maintient donc, le rapport de l'eau à la terre s'étant élevé jusqu'à celui de 20 : 1. Mais au delà la proportionnalité cesse. En effet, voici la suite du traitement : on a délayé le résidu dans 1^{lit} de nouvelle eau, et on a laissé digérer 24 heures. Puis on a filtré, évaporé l'eau et dosé la potasse. Le poids du chloroplatinate obtenu a été de $0^{gr},0250$, répondant à $0^{gr},0049$ de potasse. Ce qui fait, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO.................... $0^{gr},049$

La potasse dissoute cette fois commence donc à baisser.

On a délayé de nouveau le résidu dans 1^{lit} d'eau, etc. Après trois nouveaux jours de contact à froid, on a trouvé : $0^{gr},0140$ de chloroplatinate; c'est-à-dire $0^{gr},0027$ de potasse; soit, pour 1^{kg} sec,

KO.................. $0^{gr},027$

C'est environ la moitié du chiffre précédent.

Le total de la potasse dissoute dans ces trois traitements sucessifs, soit

	gr 0,067
	0,049
	0,027
s'élève à	0gr,143

Si l'on substitue à ces chiffres successifs les points d'une courbe empirique, dont on évalue ensuite l'aire par les procédés connus ; ou bien encore, si on les remplace par les termes approchés d'une progression géométrique, on peut évaluer l'effet que produirait une proportion d'eau indéfinie, agissant dans un espace de temps borné à quelques jours. On trouve qu'elle tendrait à enlever à la terre une dose de potasse inférieure à 0gr, 200.

C'est seulement le quarante-cinquième de la potasse totale contenue dans cette terre (8gr, 92).

La potasse dans la terre est donc engagée presque en totalité dans des composés insolubles : les uns de nature minérale, tels que les silicates ; les autres de nature organique (composés humiques divers). Parmi ces composés organiques, les uns paraissent être de véritables sels, presque insolubles, et comparables au picrate ou au bitartrate ; tandis que les autres représentent des combinaisons de l'ordre de l'apatite, formées par l'association d'un sel minéral ou organique, soluble isolément, avec un principe organique complexe, souvent de nature colloïdale : nous avons en effet rencontré des composés de cet ordre, constitués par les chlorures alcalins, dans nos recherches inédites sur les principes azotés de la terre végétale. De telles combinaisons jouent un rôle essentiel dans ce que l'on est convenu d'appeler le pouvoir absorbant de la terre. Nous aurons occasion de revenir sur cette question.

Montrons seulement que la présence des matières minérales joue à cet égard, vis-à-vis de la potasse, un rôle fondamental, ainsi que le prouve l'expérience que voici :

4° *Terre calcinée et eau pure.* — 100gr de terre (supposée séchée à 100°) ont été chauffés au rouge sombre, au contact de l'air, de façon à détruire les composés organiques et à faire disparaître les hydrates minéraux, de nature colloïdale, qu'elle pouvait renfermer. Puis on les a mis en contact avec 1 litre d'eau froide, pendant 24 heures. Cette eau a extrait une dose de potasse répondant à 0gr,0241 de chloroplatinate, soit 0,0047 KO; ce qui fait, pour 1kg de terre sèche,

KO........................ 0gr,047

chiffre peu différent des 0gr,067 obtenus avant calcination.

Ceci montre que, dans l'espèce, il s'agit principalement des silicates et autres composés minéraux; le pouvoir absorbant attribué aux principes organiques jouant ici peu de rôle.

L'influence de l'eau sur les composés insolubles qui renferment la potasse croît d'ailleurs avec le temps et la température; elle varie avec la présence de divers principes organiques ou salins, avec la présence de l'acide carbonique (susceptible d'être fourni par l'atmosphère, ou par l'oxydation de la terre elle-même), et avec celle des autres acides : toutes influences capables d'intervenir dans le cours de la végétation. Le sujet est trop vaste pour être parcouru d'un seul coup; mais il n'en paraît pas moins utile de définir quelques-unes de ces influences.

PRINCIPES NEUTRES DIVERS.

A cet effet, nous avons ajouté à l'eau divers principes immédiats ou composés, que nous supposions capables d'exercer des actions spécifiques, tels que le sucre, l'éther, les amides neutres, l'ammoniaque, les acides carbonique, acétique, chlorhydrique, azotique ; ces derniers à divers degrés de concentration, de température, de durée d'attaque, etc.

Eau sucrée.

100gr de la même terre ont été traités par 400cc d'eau et 8gr de sucre de canne. Après 24 heures de contact, à froid, on a décanté. Le résidu a été traité par 400cc d'eau distillée, en plusieurs fois et dans des conditions de lessivage. On a extrait ainsi, pour 1kg de terre séchée [1],

KO 0gr,146

Ce chiffre est plus que double de la potasse extraite par la même quantité d'eau pure : ce qui met en évidence une certaine action spécifique du sucre pour rendre la potasse soluble, en diminuant le pouvoir absorbant de la terre; ou plus exactement en dissociant les composés qui retenaient la potasse à l'état insoluble. Les hydrates de carbone solubles contenus dans les plantes doivent agir de la même manière.

Éther acétique.

On a mis en contact 100gr de la même terre avec 400cc d'eau, renfermant 8gr d'éther acétique, préalablement dissous dans cette eau. On a maintenu le contact pendant 24 heures à froid, etc., comme plus haut.

1kg de terre sèche a cédé ainsi à la liqueur :

KO 0gr,070

Ce chiffre ne diffère pas sensiblement de l'action de l'eau pure. L'éther acétique n'a donc pas exercé d'action spécifique.

Acétamide.

On a mis en contact 100gr de la même terre et 400cc d'eau, renfermant 8gr d'acétamide, préalablement dissous dans

[1] Dans ce qui suit, on a jugé inutile de reproduire les poids du chloroplatinate pour chaque expérience, la méthode étant suffisamment indiquée par ce qui précède.

cette eau. On a maintenu le contact pendant 24 heures à froid, etc.

On a obtenu dans la liqueur, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO................ $0^{gr},148$

chiffre double de celui que fournit l'eau pure.

Le principe amidé a donc agi pour rendre la potasse soluble. Cette action résulte de son influence propre et non de celle de l'ammoniaque qu'il aurait pu fournir, comme le montre l'expérience suivante.

AMMONIAQUE.

100^{gr} de la même terre ont été délayés dans 400^{cc} d'eau, renfermant 8^{gr} d'ammoniaque. On a maintenu le contact pendant 24 heures à froid, etc.

On a obtenu dans la liqueur, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO................ $0^{gr},067$

L'eau ammoniacale a donc exercé sensiblement la même action que l'eau pure.

ACIDES.

Venons maintenant à l'action des acides faibles et forts, mis en œuvre dans diverses conditions.

Acide carbonique.

100^{gr} de la même terre sont mis en contact avec 1^{lit} d'eau froide dans un flacon; on fait passer dans la masse un courant régulier de gaz carbonique, pendant $1^{h}30^{m}$, en agitant fréquemment. On décante, on lave en plusieurs fois, avec 400^{cc} d'eau froide, etc.

On obtient finalement dans la liqueur, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO................ $0^{gr},121$

chiffre à peu près double de l'eau pure.

On répète la même expérience sur le résidu : le courant de l'acide carbonique étant prolongé durant 8 heures; puis le contact de l'eau saturée de ce gaz, pendant 24 heures.

On obtient dans la liqueur, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO.................. $0^{gr},077$

Total de la potasse extraite par l'acide carbonique :

$0^{gr},198.$

On voit que la dose de potasse soluble a augmenté sous l'influence de l'acide carbonique. Elle est double à peu près, dans des conditions données de temps et de volume d'eau, de la dose extraite par l'eau pure : proportion assurément bien moindre que celle que l'on aurait été porté à supposer; car elle ne diffère guère de l'action exercée par les principes neutres, tels que le sucre ou l'acétamide.

L'action de l'acide carbonique mérite d'autant plus d'attention, que l'influence des eaux de drainage sur le sous-sol s'exerce précisément dans une atmosphère très riche en ce gaz.

Acide acétique.

Cet acide a été pris comme type d'acide organique, moins énergique que les acides minéraux.

On a pris 50^{gr} de la même terre (supposée sèche) et 200^{cc} d'eau, renfermant 4^{gr} d'acide acétique. On a laissé pendant $1^{h}30^{m}$ en contact, à froid. On décante, on lave avec 400^{cc} eau, etc. On obtient dans les eaux de lavage acides ainsi extraites, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO..................... $0^{gr},200$

valeur triple de celle que fournit l'eau pure.

Le résidu a été repris par 200^{cc} eau, additionnée de 4^{gr} d'acide acétique. On a laissé 24 heures en contact à froid, etc. On a obtenu finalement dans la liqueur

KO..................... $0^{gr},090$

La potasse totale extraite par l'acide acétique étendu dans ces conditions s'élève, pour 1^{kg} de terre sèche, à

$0^{gr},290$.

Les doses de potasse rendues solubles sous l'influence de l'acide acétique sont plus fortes de moitié environ que les doses rendues solubles par l'acide carbonique et par les principes organiques de l'ordre du sucre ou de l'acétamide.

Acide chlorhydrique étendu.

On a pris 50^{gr} de la même terre (supposée sèche) et 200^{cc} d'eau, renfermant 4^{gr} d'acide pur, HCl. On a fait digérer $1^{h}\,30^{m}$ à froid, etc. On a obtenu finalement dans la liqueur, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO .... $0^{gr},242$

valeur quadruple de celle que fournirait l'eau pure et double de l'acide carbonique.

Le résidu a été repris par 200^{cc} d'eau renfermant 4^{gr} d'acide pur, HCl. On a laissé 24 heures en contact à froid, etc. On a obtenu finalement, pour 1^{kg} de terre,

KO .... $0^{gr},114$

Troisième traitement pareil. Contact de l'eau acidulée pendant trois jours. On a obtenu finalement comme potasse soluble, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO................ $0^{gr},048$

La potasse totale extraite par l'acide chlorhydrique, étendu dans ces conditions, s'élève pour 1^{kg} de terre sèche à $0^{gr},404$.

En définitive, l'action de l'acide minéral étendu est double à peu près de celle de l'acide carbonique et des principes neutres, agissant dans les mêmes conditions, et elle est un peu supérieure à celle de l'acide acétique.

Acide azotique étendu.

On a pris 50^{gr} de terre et 200^{cc} d'eau, renfermant 4^{gr} d'acide pur, AzO^6H; on a fait digérer pendant $1^h 30^m$ à froid, etc. On a obtenu, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO .... $0^{gr},202$

On a fait subir au résidu un deuxième traitement pareil. 24 heures de contact à froid, etc. Ce qui a fourni, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO .... $0^{gr},094$

La potasse totale, extraite par l'acide azotique étendu dans ces conditions, s'élève, pour 1^{kg} de terre sèche, à $0^{gr},294$.

Ces résultats sont voisins de ceux qu'a fournis l'acide acétique étendu et ils sont peu différents des résultats obtenus avec l'acide chlorhydrique. Les uns et les autres, d'ailleurs, sont doubles des résultats obtenus avec l'acide carbonique et les principes neutres.

On voit par là que l'on ne saurait définir par une hypothèse quelque peu vraisemblable la proportion de potasse d'un sol susceptible d'être enlevée, soit par la végétation, soit par l'action prolongée du drainage, si l'on part des résultats obtenus en traitant le même sol par l'eau, ou par les acides étendus, agissant à froid. En effet, la quantité de potasse rendue ainsi soluble varie avec la nature de l'acide, sa concentration, la température des liquides et la durée des traitements.

Pour mieux manifester ces diversités, nous avons fait une série d'expériences avec un même acide, l'acide chlorhydrique.

Acide chlorhydrique étendu, agissant à froid et à chaud.

On a pris 50^{gr} de la même terre supposée sèche et 200^{cc} d'acide chlorhydrique au centième; on a fait digérer le

tout pendant 2 heures, à froid. On a ainsi obtenu, dans la liqueur, un poids de potasse correspondant, pour 1^{kg} de terre sèche, à

KO................ $0^{gr},076$

Ce chiffre est voisin de celui obtenu avec l'eau pure, mais inférieur à celui de l'une des expériences précédentes, faites avec 4^{gr} du même acide, laquelle avait fourni $0^{gr},242$ de potasse. La divergence paraît tenir à ce que l'acide, étant employé dans l'essai actuel en proportion trop faible (2^{gr}), a été saturé presque entièrement par le carbonate de chaux du sol.

En répétant l'expérience, avec le soin de maintenir la masse au bain-marie vers 100° pendant 2 heures, on a obtenu finalement, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO................ $0^{gr},306$

résultat quatre fois aussi considérable que le chiffre obtenu à froid; ce qui paraît dû surtout à l'action de l'eau chaude sur les sels potassiques insolubles.

Acide chlorhydrique plus concentré, agissant à froid et à chaud.

1° On a pris 200^{gr} de la même terre (supposée sèche), on les a délayés dans 400^{cc} d'acide au dixième (soit 40^{gr} d'acide réel, HCl), et on a laissé digérer pendant quelques heures à froid. On a opéré le lavage du produit avec l'eau chaude. On a obtenu finalement, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO................ $0^{gr},226$

2° On a pris 50^{gr} de terre, 60^{gr} d'acide pur ($HCl = 20^{gr}$ environ), avec addition de 200^{cc} eau. On a fait digérer 2 heures, à froid. On a lavé ensuite avec 400^{cc} eau chaude. On a obtenu finalement, pour 1^{kg} de terre sèche :

KO................ $0^{gr},250$;

résultat comparable au précédent; les conditions étaient à peu près les mêmes. L'acide, malgré sa concentration et le lavage ultérieur à l'eau chaude, a agi à froid à peu près comme dans l'expérience de la page 100, laquelle a fourni

KO .... $0^{gr},242$

3° Traitement avec les mêmes proportions relatives de terre, d'eau et d'acide. On fait digérer la masse au bain-marie bouillant, pendant 2 heures. On obtient finalement, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO .... $0^{gr},798$

On voit que la digestion au bain-marie a suffi pour tripler la dose de potasse rendue soluble sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu (7 pour 100 par rapport à l'eau).

Acide azotique pur (4HO), *à froid et à chaud.*

1° 50^{gr} de la même terre ont été imbibés avec cet acide, à froid. On a fait digérer 4 heures; on a lavé avec 400^{cc} d'eau, etc. On a obtenu finalement, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO .... $0^{gr},220$

C'est à peu près le même chiffre qu'avec l'acide chlorhydrique étendu employé à froid et dans des conditions comparables.

2° On répète la même expérience, en chauffant la masse dans un ballon, au bain-marie bouillant, pendant 4 heures. On a obtenu finalement, pour 1^{kg} de terre sèche :

KO .... $0^{gr},651$

La dose de potasse rendue soluble a donc triplé, sous l'influence d'une digestion opérée à chaud.

3° Même expérience, la terre étant humectée d'acide,

desséchée au bain-marie et l'opération réitérée plusieurs fois. On a obtenu, à la fin, pour 1kg de terre sèche,

KO................ 0gr,456

4° 50gr de la même terre ont été délayés dans l'acide azotique pur, et la terre portée à l'ébullition dans un ballon, jusqu'à absence de vapeurs nitreuses, conformément aux prescriptions de certains Traités d'Analyse agricole. Ceci a exigé 16 heures de réaction, à l'ébullition; on évitait, d'ailleurs, de chasser l'acide par distillation. Cela fait, on a lavé le dépôt par décantation; on a délayé dans une quantité convenable d'eau distillée, puis filtré et on a complété le lavage sur le filtre, avec de l'eau bouillante. On a obtenu finalement dans la liqueur, pour 1kg de terre sèche,

KO................ 1gr,026

Dans ce procédé, l'attaque des sels potassiques par l'acide est beaucoup plus profonde; la potasse extraite en effet est quintuple de celle qu'on a obtenue à froid. Cependant on a été loin de retirer ainsi la totalité de la potasse (8gr,92) contenue dans notre terre; on n'en a même guère obtenu plus de la neuvième partie sous une forme soluble dans l'acide azotique.

La potasse variant dans de semblables limites, suivant les procédés de traitement, il en résulte que les dosages de cet alcali par les acides, même concentrés et bouillants, constituent des procédés tout à fait incorrects. Ils ne fournissent ni la potasse totale, ni la potasse facilement déplaçable, laquelle varie suivant la température, la durée de l'attaque et la proportion de l'acide; ainsi qu'on pouvait d'ailleurs s'y attendre.

Entre l'acide chlorhydrique, qui agit uniquement comme acide, et l'acide nitrique, qui oxyde en même temps les principes organiques, il n'existe pas à cet égard de différence décisive. Tout ceci pouvait être prévu d'après les

faits connus relativement au mode d'attaque des silicates par l'eau ou par les acides; avec cette complication, pourtant, qu'il intervient en outre dans la terre certains principes organiques, susceptibles de retenir une partie de la potasse à l'état insoluble. Or, les acides, et spécialement l'acide azotique, altèrent et détruisent peu à peu cet ordre de principes organiques.

Nous avons cru utile de chercher encore comment la terre se comporte en présence des acides, lorsqu'elle a été préalablement calcinée au contact de l'air.

On a vu que la terre ainsi calcinée ne cède guère à l'eau plus de potasse que la terre inaltérée (p. 96). Or, voici ce qu'elle a cédé à l'acide chlorhydrique froid. On a opéré avec 50^{gr} de terre calcinée (poids de la terre séchée avant calcination), et 200^{cc} d'eau renfermant 4^{gr} d'acide chlorhydrique réel, HCl. On a laissé 24^{h} en contact; on a lavé avec 400^{cc} d'eau, etc., et l'on a obtenu finalement, pour 1^{kg} de terre sèche,

KO................ $0^{gr},488$

Ce chiffre est double du résultat obtenu avec la terre non calcinée, c'est-à-dire renfermant des principes organiques. Un tel résultat montre qu'une portion de la potasse était retenue à l'état insoluble par ces principes carbonés.

Si on fait bouillir la terre calcinée avec le même acide au dixième, on en extrait ensuite, au moyen de 400^{cc} d'eau, etc., une dose d'alcali répondant, pour 1^{kg} de terre sèche, à

KO................ $1^{gr},366$

Ces doses variables résultent de l'altération des silicates pendant la calcination. Elles montrent, par une nouvelle preuve, que le dosage de la potasse de la terre ne peut être réalisé, si l'on n'élimine complètement la silice, ainsi qu'il a été dit à la page 89.

Or il est nécessaire, en agriculture, d'estimer toute la

potasse du sol susceptible d'intervenir par des actions plus ou moins lentes; car aucune ligne de démarcation précise n'existe entre la potasse du sol, assimilable immédiatement, et la potasse susceptible d'intervenir dans le cours d'une végétation annuelle, même sans aller plus loin, c'est-à-dire sans rechercher comment la potasse du sol intervient pendant une série d'années. Il ne suffit donc pas, pour être renseigné, de doser la potasse extraite en traitant la terre, soit par l'eau pure et froide, soit par un acide très étendu et froid. Non seulement cette définition de la potasse supposée assimilable dans un sol serait fort imparfaite, la dose rendue soluble variant avec la température et les conditions de l'expérience; mais la dose ainsi extraite est une si petite fraction de la potasse totale, qu'elle ne saurait fournir aucun renseignement sérieux, ni sur les réserves de cet alcali contenues dans le sol, ni sur la proportion des engrais potassiques complémentaires. Pour opérer exactement, il faut, nous le répétons, doser la potasse totale.

DEUXIÈME PARTIE.

PLANTE VIVANTE.

Nous allons exposer maintenant les observations analogues, que nous avons faites comparativement sur les plantes vivantes, d'une part, et, d'autre part, sur le terreau, produit de leur désagrégation : le terreau est intermédiaire entre la plante et la terre végétale, dont il constitue la base organique, et joue un rôle essentiel dans la culture maraichère en particulier.

Nous avons pris comme type la *Mercurialis annua*, plante annuelle fort abondante et facile à se procurer.

On a opéré sur la plante entière (octobre 1887); on l'a coupée en morceaux et séchée, à l'air libre d'abord, puis à 110°. On avait opéré sur 8 pieds, pesant à l'état humide

1145^{gr} et à l'état sec 250^{gr} : on voit que la dessiccation leur a fait perdre 78,26 centièmes de leur poids ; le résidu sec formant 21,74 centièmes de la masse initiale.

La plante ainsi séchée a été pulvérisée ensuite avec soin, de façon à obtenir un mélange homogène. Elle contenait par kilogramme :

Azote total .... 19^{gr},35

elle donnait par incinération 125^{gr} de résidu fixe, constitué principalement par des sels de potasse et de chaux (carbonates, sulfates, phosphates, etc.).

On a exécuté le dosage de la potasse dans trois conditions.

1° *Dosage total après incinération ;* en opérant d'une façon ménagée à l'air libre : c'est le dosage ordinaire (1). Il a fourni, pour 1^{kg} de plante sèche :

Potasse (KO = 47,1) .... 27^{gr},87

c'est-à-dire 22,30 centièmes du poids de la cendre.

Observons ici que les procédés ordinaires de dosage (traitement par l'acide chlorhydrique étendu, évaporation à sec, etc.) pourraient se trouver en défaut, si l'on opérait sur une plante très riche en silice et susceptible de former des silicates avec excès d'acide nitrique pendant l'incinération ; ces silicates ne cédant ensuite leur alcali que très difficilement. C'est là une remarque d'autant plus essentielle, qu'elle s'applique pleinement à la terre végétale.

2° *Potasse des sels solubles dans l'eau.* — Nous avons traité la plante sèche, prise sous le poids de 50^{gr}, par dix fois son poids d'eau distillée, en laissant digérer à froid, pendant vingt heures. La liqueur filtrée a été évaporée à sec, le résidu incinéré, etc. On a obtenu ainsi, toutes pe-

---

(1) Le poids même du chloroplatinate observé a été de 0^{gr},5430, obtenu dans le dosage sur une fraction donnée de plante.

sées et calculs faits d'après la méthode décrite plus haut, pour 1^{kg} de plante sèche,

Potasse........................ $18^{gr},92$

soit les deux tiers seulement de la dose totale.

Un tiers de la potasse environ se trouvait donc contenu dans la plante sous la forme de composés insolubles, ou très peu solubles dans l'eau, dans les conditions de l'expérience. Une portion pouvait, à la rigueur, être renfermée dans des cellules où ce liquide n'aurait pas pénétré.

3° *Potasse soluble dans les acides étendus.* — 50^{gr} de plante sèche ont été traités par 500^{gr} d'eau pure, additionnée de 150^{gr} d'acide chlorhydrique au dixième ($HCl = 15^{gr}$ environ). On a laissé digérer pendant vingt-quatre heures; puis on a filtré et lavé le résidu avec 400^{gr} d'eau froide, ajoutée par parties successives. Ensuite on a évaporé le liquide et incinéré. On a obtenu cette fois, pour 1^{kg} de terre sèche,

Potasse........................ $24^{gr},58$

soit $5^{gr},66$, ou un tiers de plus qu'avec l'eau pure.

Ce résultat met en évidence l'existence des composés non extraits dans l'eau, mais rendus solubles ou diffusibles par l'action de l'acide. Toutefois, malgré l'action de cet acide, il restait encore près d'un huitième ($3^{gr},29$) de potasse latente, que l'incinération seule a mise en évidence, en détruisant à la fois les cellules susceptibles de la retenir et les combinaisons spéciales dans lesquelles elle pouvait être engagée.

Ainsi la potasse, dans une plante vivante, doit être distinguée sous trois formes :

1° L'une facilement soluble dans l'eau et transmissible par circulation, diffusion, etc.;

2° L'autre difficilement transmissible par l'eau pure, mais capable de devenir telle par l'action des acides;

3° L'autre enfin plus résistante, mieux fixée dans les tissus et bien plus difficilement déplaçable.

Ce sont là des circonstances essentielles pour la Physiologie végétale.

TROISIÈME PARTIE.

TERREAU.

L'étude du terreau présente quelque intérêt, parce que le terreau, résultat immédiat de la décomposition des plantes, sert d'intermédiaire à la formation de la terre végétale elle-même. Notre terreau a été préparé exprès, dans des conditions d'origine bien définies, et sans addition d'engrais ou d'ingrédients étrangers. Les plantes annuelles, cultivées dans le champ d'expériences de la Station de Chimie végétale de Meudon, ont été arrachées en 1886, après fructification, et entassées avec une certaine dose de terre, restée adhérente à leurs racines. Le tout formait un volume de plusieurs mètres cubes, exposé aux agents atmosphériques. Le tas s'est affaissé peu à peu et changé en matières humiques, sous les influences ordinaires exercées à la fois par l'atmosphère et par les microbes. Un an après, au mois d'octobre 1887, on a prélevé dans la partie moyenne de la masse un échantillon de quelques kilogrammes. On l'a tamisé au tamis de 5^{cm}, pour séparer les gros morceaux; on l'a ensuite desséché à l'air pendant huit jours, puis passé au tamis de 1^{mm}.

Nous allons en définir d'abord la composition générale.

Eau. — $17^{gr},0353$ de ce terreau, séchés à 110°, se sont réduits à $11^{gr},5133$; d'où il résulte que ce terreau renfermait 32,4 centièmes d'eau.

Cendres. — $5^{gr},9250$ de terreau (séché à 110°) ont laissé $3^{gr},2070$ de cendres; c'est-à-dire que le terreau sec perdait 45,9 centièmes de son poids par calcination à l'air.

Carbone. — Il contenait, par kilogramme sec,

Carbone organique................. 95^{gr},8

soit près de quatre fois et demie autant que la terre de nos essais. On a trouvé en outre :

Acide carbonique (des carbonates), dosé avant combustion).. 14^{gr},5

Cette dose d'acide carbonique diminue par l'incinération, même ménagée, du terreau. En effet, après cette opération, on n'a plus retrouvé que 8^{gr},36 d'acide carbonique.

Indiquons toutes les données relatives à ces dosages de carbone et d'acide carbonique, avant et après incinération. Nous donnerons seulement les chiffres d'une analyse, à titre d'exemple.

1^{gr},220 de matière, desséchée préalablement à 110° et placée dans une nacelle de platine, ont été brûlés dans un courant d'air, en dirigeant les vapeurs sur de l'oxyde de cuivre. On a obtenu 0^{gr}, 4364 d'acide carbonique; soit 0^{gr},1190 de carbone; c'est-à-dire 97^{gr},541 par kilogramme.

La cendre est demeurée dans la nacelle de platine, que l'on a retirée ensuite du tube à combustion. On y a dosé l'acide carbonique, lequel s'élevait à 0^{gr},0102 : ce qui répond à 2^{gr},280 de carbone par kilogramme.

Le carbone total contenu dans la matière pesait donc $97,541 + 2,280 = 99^{gr},821$ par kilogramme. Mais il faut en déduire le carbone de l'acide carbonique préexistant. Pour doser ce dernier, on a opéré sur 10^{gr} de terreau humide, puis réduits à 6^{gr},758 par dessiccation à 110°.

L'acide carbonique a été dosé par le procédé connu, qui consiste à délayer la masse dans l'eau distillée, au sein d'un petit ballon; puis à introduire dans ce dernier, par une tubulure à robinet, de l'acide chlorhydrique étendu, et à faire passer les gaz dégagés, d'abord dans des tubes dessiccateurs (ponce sulfurique), puis dans de la potasse

liquide, enfin sur des morceaux de potasse solide. On complète l'élimination de l'acide carbonique au moyen d'un courant d'air (privé de ce composé), en opérant à froid.

On a obtenu ainsi, avec le poids ci-dessus : $0^{gr},0981$ d'acide carbonique, soit $14^{gr},51$ par kilogramme. Ce poids répond à $3^{gr},957$ de carbone à l'état d'acide carbonique dans le terreau.

En les retranchant des $99^{gr},821$ obtenus par combustion, on obtient $95^{gr},864$, pour le carbone organique du terreau sur lequel nous avons opéré.

Telle est la marche suivie dans notre analyse.

Azote.—L'azote total de ce même terreau a été dosé par la chaux sodée, en opérant sur $5^{gr},00$ de matière humide, soit $3^{gr},379$ de matière sèche : ce qui a fourni un poids d'azote égal à $0^{gr},0289$, soit, pour 1^{kg} sec,

Azote.............................. $8^{gr},55$

c'est-à-dire cinq fois autant que la terre précitée (p. 87), mais moitié moins que la plante étudiée plus haut (p. 107), laquelle s'était développée dans une terre analogue.

On voit par ces données comment la matière azotée, extraite du sol et concentrée par l'acte de la végétation, y retourne ensuite pour constituer ou enrichir la terre végétale.

Venons maintenant au dosage de la *potasse* dans le terreau.

La potasse totale a été dosée, après incinération, par le fluorhydrate d'ammoniaque. On a opéré sur $12^{gr},48$ de matière primitive sèche; ce qui a fourni, après traitement convenable, $0^{gr},7537$ de chloroplatinate; soit $0^{gr},1454$ de potasse ($KO = 47,1$). On en déduit que la matière renfermait :

Pour 1^{kg} de terreau sec.............. $11^{gr},65$

soit un tiers de plus que la terre correspondante ($8^{gr},92$).

Eau pure. — Or le traitement par l'eau froide (10 fois le

poids du terreau, 24 heures de contact) a fourni, pour 1^{kg} de terreau sec,

KO soluble........................ 2^{gr},96

c'est-à-dire le quart seulement de la potasse totale; mais quarante fois autant que la terre précédente, traitée de la même manière (p. 94). On voit que l'état de solubilité de la potasse dans le terreau est intermédiaire entre la terre et la plante (p. 108).

Eau acidulée. — 200^{gr} de terreau humide ont été traités par 800^{cc} d'eau et 200^{cc} d'acide chlorhydrique au dixième, 20^{gr} d'acide réel. Après vingt-quatre heures de digestion à froid, puis lavage avec 400^{cc} d'eau, etc., on a obtenu, pour 1^{kg} : 5^{gr},84 de potasse.

On voit que la moitié seulement de la potasse se trouvait dans ce terreau sous une forme immédiatement attaquable par les acides. Observons encore que cette dose est trente fois aussi forte que la dose obtenue avec la terre précédente, traitée de la même manière (p. 100 et 101).

Incinération.— D'autre part, on a inciné le terreau, en opérant sur 200^{gr}, à l'air libre, et on a traité ce produit d'abord par l'eau froide (24 heures) : ce qui a fourni, pour 1^{kg} sec,

KO soluble..................................	gr 0,521
Le résidu, traité par l'acide chlorhydrique à 2 pour 100, pendant vingt-quatre heures, à froid, a fourni, toujours pour 1^{kg} de terreau sec :	
KO..	5,46
Enfin, le deuxième résidu, repris par le même acide au dixième, agissant à froid, pendant vingt heures.......................	0,49
La somme de la potasse dissoute s'élève ainsi, pour 1^{kg} de terreau sec, à...	6^{gr},46

On voit d'abord que le dosage exact de la potasse ne peut être obtenu directement par l'action de l'eau et des acides; même après incinération, la moitié de la potasse échappe encore, surtout sous forme de silicates, provenant de la terre qui était mêlée aux résidus de plantes dans le terreau.

La dose enlevée par l'eau acidulée, soit avant ($5^{gr},84$), soit après incinération ($5^{gr},98$), diffère peu.

Mais la dose enlevée par l'eau seule a été beaucoup plus forte ($2^{gr},96$) sur le terreau proprement dit que sur ses cendres ($0^{gr},521$). Cette circonstance est explicable par la réaction de la silice sur le carbonate de potasse, provenant des sels à acides organiques. Elle mérite, nous le répétons, d'être notée comme propre à établir que la quantité de potasse soluble dans l'eau, même après incinération, ne peut pas servir de mesure à la quantité de potasse qui préexistait sous la forme soluble dans la plante vivante, ou dans le terreau : c'est une véritable rétrogradation, qu'il importe de signaler aux analystes.

L'ensemble de ces expériences est de nature à jeter quelque jour sur le rôle du terreau dans la végétation. Ce terreau ne retenait certes pas la totalité de la potasse soluble contenue dans la plante, une portion ayant été éliminée par l'action de la pluie; mais il en conservait pourtant une proportion considérable, et très supérieure même à celle que la terre proprement dite pouvait céder immédiatement à l'eau. Sous ce rapport, comme sous celui de la richesse en azote, c'est un véritable engrais complémentaire, à action rapide, intermédiaire entre les engrais minéraux et les engrais organiques proprement dits.

SUR LE DOSAGE DE LA CHAUX DANS LA TERRE, LE TERREAU ET LES PLANTES;

Par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

En même temps que nous opérions le dosage de la potasse dans la terre, le terreau et les plantes, nous avons exécuté des dosages comparatifs sur la chaux renfermée dans les mêmes matières. Les résultats de ces dosages vont être exposés. Ils tendent à établir que la chaux se distingue profondément de la potasse par son état de combinaison.

En effet, tandis que dans les matières ci-dessus la potasse ne pouvait pas être dosée par l'action, même extrêmement prolongée, des acides azotique et chlorhydrique concentrés et bouillants; la chaux, au contraire, a pu être isolée facilement et à peu près en totalité par les mêmes réactifs. En d'autres termes, la potasse demeure en majeure partie dans la terre, associée à la silice, sous forme de silicate : l'acide fluorhydrique ou le fluorhydrate d'ammoniaque sont nécessaires pour éliminer cette silice, de façon à rendre praticable le dosage de ces alcalis; tandis que la chaux ne contracte pas, dans les terres examinées du moins, de combinaisons aussi stables.

Toutefois quelques réserves sont nécessaires ici, au moins en principe. En effet, on pourrait rencontrer des terres se comportant autrement, si elles renfermaient les détritus de roches constituées par des silicates à base de chaux. Il pourrait encore arriver que l'incinération d'une plante, ou d'une terre riche en silice, transformât une partie de la chaux en silicates calciques, insolubles dans les acides, ainsi que nous l'avons observé dans certains cas pour la potasse (p. 113). Nous nous bornerons à signaler la possibilité de ces cas pour la chaux; mais jusqu'à présent ils ne se sont pas présentés à nous.

Voici les faits observés :

TERRE VÉGÉTALE.

I. Terre végétale définie dans les Mémoires précédents (p. 87 et 91) et renfermant $8^{gr},92$ de potasse par kilogramme, potasse qui réclame l'emploi du fluorhydrate d'ammoniaque pour être dosée.

On a lavé cette terre avec son poids d'eau pure. Celle-ci, étant filtrée et évaporée, a fourni, pour 1^{kg} (supposé sec) : $0^{gr},0120$ de chaux.

Les traces de chaux, que nous venons de signaler comme susceptibles d'entrer en dissolution dans l'eau pure, sont en partie à l'état de bicarbonate et de sulfate. Elles augmenteraient sans doute sous l'influence de nouvelles doses d'eau, opérant avec le concours de l'acide carbonique atmosphérique. Mais nous n'avons pas jugé utile de pousser plus loin ce genre de traitement; la chaux ainsi éliminable ne formant jamais qu'une dose insignifiante de la chaux totale.

II. 200^{gr} de cette même terre (supposée sèche) ont été pulvérisés très finement et délayés à froid dans 400^{cc} d'acide chlorhydrique au dixième (soit 40^{gr} d'acide réel, HCl). On a laissé digérer pendant 24 heures, à froid; puis on a décanté, lavé à l'eau chaude, filtré, etc.

La liqueur, étant trop riche en chaux, a été fractionnée et l'on en a pris le dixième. On y a précipité la chaux sous forme d'oxalate, suivant les procédés classiques. Cet oxalate, lavé et séché, a été calciné. Finalement, on a pesé la chaux, sous forme de sulfate absolument blanc.

On a trouvé ainsi, pour 1^{kg} de terre sèche,

$$(\mathrm{CaO} = 28^{gr}) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 32^{gr},72$$

III. On a pris 200^{gr} de terre; on les a délayés dans l'acide azotique concentré et pur ($AzO^5, 4HO$); puis on a fait bouillir pendant seize heures, jusqu'à absence de vapeur nitreuse. Cela fait, on a étendu d'eau, décanté,

filtré, lavé à l'eau bouillante et dosé la chaux dans la liqueur : ce qui a fourni, toujours pour 1^{kg} de terre sèche,

$$CaO \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 32^{gr},12$$

IV. La matière insoluble dans l'acide azotique et restée sur le filtre a été desséchée, puis reprise et traitée par le fluorhydrate d'ammoniaque, comme pour le dosage de la potasse.

Après élimination de la silice, on a recherché la chaux dans le résidu fixe; mais on n'en a trouvé que des traces non dosables.

Il résulte de ces expériences que la chaux des terres analysées a été dissoute entièrement par les acides minéraux, et même par l'acide chlorhydrique étendu et froid; au bout d'une digestion suffisamment prolongée, bien entendu. Ce fait paraît indiquer que la base se trouvait uniquement à l'état de carbonate ou de sulfate, etc.; en somme, à l'état de sels entièrement décomposables par les acides minéraux.

TERREAU.

Ce terreau a été défini plus haut (p. 109). On l'a traité par l'acide chlorhydrique étendu à froid, pendant 24 heures, puis on a lavé, etc.

On a obtenu finalement, pour 1^{kg} sec,

$$CaO \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad 28^{gr},48$$

En faisant bouillir la même terre avec l'acide azotique concentré, pendant 15 heures, jusqu'à cessation de vapeurs nitreuses, on a obtenu, pour 1^{kg} sec :

$$30^{gr},02.$$

Le résidu insoluble dans l'acide azotique a été séché, incinéré, et la cendre traitée par le fluorhydrate d'ammoniaque. Mais cette opération n'a pas fourni de chaux en quantité appréciable. Au contraire, la moitié de la potasse

seulement ($5^{gr},84$) avait été dissoute au début par l'acide chlorhydrique, dans une opération analogue (p. 112); une dose à peu près égale ($5^{gr},81$) ayant été manifestée dans le résidu par l'incinération et le traitement fluorhydrique.

C'est là une nouvelle preuve de la différence de constitution des composés potassiques et des composés calciques dans notre terreau.

Au contraire, entre la chaux obtenue par le traitement par l'acide chlorhydrique étendu ($28^{gr},5$) et celle qu'ont fournie les traitements par l'acide azotique concentré, puis par l'acide fluorhydrique ($30^{gr},2$), la différence est minime et peut être négligée sans grave inconvénient; cependant elle paraît indiquer l'existence d'une petite dose de sel calcaire insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Si nous voulons nous faire une idée exacte de la nature des sels calcaires du terreau, rappelons que cette matière contenait, dans son état primitif: $14^{gr},5$ d'acide carbonique (fixé sous forme de carbonates). Or on est autorisé à supposer que cet acide est combiné entièrement avec la chaux : le poids précité prendrait $18^{gr},3$ de cette base. Il reste donc $10^{gr},2$ de chaux sous d'autres formes.

Or l'acide sulfurique (SO^3), extrait du terreau par le même traitement chlorhydrique à froid, a été trouvé égal à $2^{gr},149$; ce qui équivaut à $1^{gr},50$ de chaux. Restent encore $8^{gr},7$ de chaux, qui se trouvent combinés dans le terreau sous des formes différentes. L'acide phosphorique, extrait dans les mêmes conditions (PO^5), pesait $5^{gr},33$ et équivalait (pour $3CaO$) à $6^{gr},32$ de chaux.

Toutes déductions faites, il y avait donc dans ce terreau au moins $2^{gr},4$ de chaux, renfermée sous la forme de sels organiques insolubles, quoique décomposables par l'acide chlorhydrique étendu.

Résumons le tableau de cette répartition :

Chaux, pour 1^{kg} de terreau séché à 110° :

		gr
Sous forme	de carbonate................	18,3
»	de sulfate..................	1,5
»	de phosphate................	6,3
»	de sels organiques insolubles dans l'eau................	2,4
»	de sels insolubles dans l'acide chlorhydrique étendu......	1,7
	Total...........	30^{gr},2

PLANTE VIVANTE.

Nous avons exécuté des dosages analogues sur la mercuriale (*Mercurialis annua*), choisie comme terme de comparaison; la plante s'est développée dans la même terre que ci-dessus (*voir* p. 106). Elle a été récoltée le 21 octobre 1887.

En faisant digérer la plante coupée en morceaux dans l'acide chlorhydrique au centième, pendant 24 heures et à froid, on a trouvé, pour 1^{kg} séché à 110°,

CaO.................... 29^{gr},3

En faisant bouillir pendant 15 heures avec de l'acide azotique concentré, on a obtenu

CaO.................... 33^{gr},5

Enfin, en incinérant et dosant ensuite la chaux totale, après élimination de la silice au moyen du fluorhydrate d'ammoniaque,

CaO.................... 34^{gr},6

Ce dernier nombre ne peut guère être regardé comme différent du précédent; surtout si l'on envisage la difficulté d'opérer sur des échantillons absolument identiques. Au contraire, il y a une différence sensible entre la chaux extraite par l'acide chlorhydrique étendu et froid et la chaux extraite par l'action prolongée de l'acide azotique bouillant.

Quoique les deux nombres observés diffèrent en somme

assez peu, il est digne d'intérêt que cette différence n'existait pas pour la terre (p. 115); elle était déjà sensible pour le terreau (p. 116), quoique minime. Mais, avec la plante, elle est trop notable pour être négligée. Ceci indique que la plante renfermait des sels calcaires difficiles à décomposer par l'acide chlorhydrique étendu et froid (oxalate?). Toutefois il est probable que l'acide bouillant en aurait eu raison.

Si nous examinons de plus près la nature des sels calcaires, nous observerons que la mercuriale ne contenait, comme la plupart des plantes, que des doses extrêmement faibles de carbonates. Mais elle a fourni par l'action de l'acide chlorhydrique étendu, dans l'expérience précédente :

Ac. sulfurique.	$SO^3 = 7^{gr},08$; équiv. à chaux (CaO)...	$4^{gr},9$
Ac. phosphor..	$PO^5 = 6^{gr},79$; équiv. à chaux (3CaO)..	$8^{gr},1$
	Total............	$13^{gr},0$

Or la chaux extraite par l'acide chlorhydrique montait à $29^{gr},3$, et la chaux totale à $34^{gr},6$. On voit que plus des deux tiers de la chaux se trouvaient dans la plante sous forme de sels organiques insolubles, tels que les oxalates, sans doute. Néanmoins, d'après nos essais, il y en avait d'autres aussi, dont la nature n'est pas exactement connue.

L'ensemble de ces résultats fournit des données nouvelles pour la connaissance de la constitution chimique des tissus végétaux, du terreau et de la terre végétale.

SUR LES ÉTATS DU SOUFRE DANS LES PLANTES, LA TERRE ET LE TERREAU, ET SUR SON DOSAGE;

Par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

En poursuivant nos études sur la formation des principes organiques dans les végétaux et sur l'origine des élé-

ments constitutifs de ces principes, nous avons été conduits à étudier, non seulement l'état du potassium et de l'azote, mais aussi celui des autres éléments essentiels. Nous nous proposons de présenter nos observations sur le soufre et le phosphore, spécialement sur le dosage de ces éléments dans les plantes, dans la terre et dans le terreau. Ce sont là des questions capitales pour la Physiologie végétale et pour l'Agriculture; notamment en ce qui touche la répartition des principes reproducteurs et la détermination des engrais complémentaires. Nous allons commencer par le soufre.

Pour doser le soufre dans les produits agricoles, il est nécessaire de tenir compte des formes multiples sous lesquelles ce soufre peut y être renfermé. En effet, le soufre peut être contenu dans les plantes et dans les terres sous des formes diverses et utiles à connaître, au point de vue de son rôle physiologique, comme de son dosage, à savoir :

1° Sous forme de sulfates, directement précipitables à l'état de sulfate de baryte;

2° Sous la forme de composés éthérés, comparables aux éthylsulfates et aux glycérisulfates, et non précipitables directement par les sels de baryte. Cependant ils se reconnaissent parce qu'ils sont scindables par hydratation, sous l'influence prolongée des acides ou des alcalis étendus, en régénérant le soufre à l'état de sulfates. L'oxydation de ces composés ramène également avec facilité le soufre à la forme de sulfates;

3° Sous la forme de composés minéraux, tels que les sulfures, sulfites, hyposulfites et sels divers des acides du soufre, transformables en sulfates par voie humide et à chaud, en recourant à l'action prolongée et énergique des agents oxydants, tels que l'acide azotique. Certains de ces composés, les sulfures en particulier, voire même le soufre libre, existent dans quelques sols;

4° Sous la forme de composés organiques, tels que la

taurine, la cystine, les acides sulfoconjugués (sulfonés) et l'albumine; composés dont le soufre n'est pas transformable complètement en acide sulfurique par voie humide, même avec le concours des agents oxydants les plus énergiques; du moins dans les conditions ordinaires de pression et de durée de réaction.

Or le soufre, nécessaire à la constitution des végétaux et qui doit leur être fourni, peut l'être sous les différentes formes qui précèdent.

Procédé d'analyse.

Indiquons d'abord la méthode générale que nous avons suivie pour obtenir le soufre total des plantes, terres et terreaux avec sécurité absolue; méthode qui s'applique également au dosage exact du phosphore, dosage si difficile et si délicat par les procédés ordinaires d'incinération. Cette méthode a été donnée par l'un de nous, il y a trente ans, dans ses recherches sur les corps gras, où il avait rencontré l'analyse de composés sulfurés et phosphorés complexes : il paraît utile de la reproduire ici avec quelque détail. Elle consiste à brûler le produit (végétal, terreau, terre, etc.), après l'avoir desséché préalablement à 100°. On le brûle dans un courant d'air, puis d'oxygène, et l'on dirige les vapeurs résultantes sur une longue colonne de carbonate de potasse ou de soude, pur et anhydre.

La matière est contenue dans une longue nacelle de platine, faite avec une feuille repliée de ce métal.

On opère dans un tube de verre dur, à une température voisine du rouge, quoique insuffisante pour fondre le carbonate alcalin et même pour déterminer sa réaction au contact sur le verre du tube. Ce point est tout à fait essentiel.

On vérifie d'ailleurs par une épreuve à blanc, faite sur le même lot de tubes, qu'il ne se produit pas de sulfate dans les mêmes conditions; certains échantillons de tubes

étant susceptibles d'en fournir, et certains carbonates contenant des produits sulfurés. Si l'on conservait quelque crainte à l'égard de l'attaque du verre par le carbonate alcalin, on pourrait disposer celui-ci dans une suite de longues nacelles de platine, de façon à éviter absolument son contact avec le verre. Mais alors l'opération doit être conduite avec beaucoup plus de lenteur et de précaution, afin d'éviter qu'une portion des vapeurs pyrogénées n'échappe à l'action du carbonate alcalin.

Pour obtenir le dernier sel dans un état convenable à ce genre d'analyses, on peut se servir avec avantage des bicarbonates très purs, que le commerce fournit avec abondance. En les chauffant avec ménagement dans un grand creuset d'argent, sans les fondre pourtant, on obtient aisément une provision de carbonate de potasse pur et anhydre, ou de carbonate de soude pur et anhydre, l'un et l'autre sous une forme poreuse très convenable : provision que l'on garde dans des flacons bien clos. On en vérifie la pureté, soit en en chauffant au rouge 25^{gr} à 30^{gr}, dans un tube de verre dur, pareil à celui des analyses, au sein d'un courant d'oxygène; soit en mélangeant ce même poids intimement avec quelques grammes de chlorate de potasse et projetant le mélange dans un creuset de platine chauffé au rouge. On ne doit pas obtenir la plus légère trace de sulfate, après l'une ou l'autre opération; cette épreuve est essentielle.

Ceci posé, on exécute la combustion de la plante ou de la terre, conformément à ce qui a été dit plus haut.

Quand le produit organique a brûlé complètement, on prolonge le courant d'oxygène encore quelque temps, en maintenant une température voisine du rouge; de façon à transformer en sulfates les sels alcalins sulfurés, formés tout d'abord sous l'influence du carbonate alcalin. Cela fait, on laisse refroidir le tube; on en dissout le contenu dans une grande quantité d'eau; on acidule par l'acide

chlorhydrique ([1]) et l'on précipite par le chlorure de baryum; ce qui fournit du sulfate de baryte.

On obtient ainsi le soufre total, avec plus de certitude que par toute autre méthode.

Après séparation du sulfate de baryte, on peut séparer le phosphore à l'état de combinaison phosphomolybdique, transformable ultérieurement en phosphate ammoniaco-magnésien. La séparation du phosphore peut aussi être faite, du premier coup, sur un échantillon spécial, sans avoir séparé préalablement l'acide sulfurique : ce qui exige un moindre volume de liqueur.

Ce procédé, fort simple à mettre en pratique, évite les pertes de soufre et de phosphore, auxquelles on est exposé dans les incinérations faites à l'air libre. Il donne lieu, d'ailleurs, à une oxydation totale : avantage que l'acide azotique et les oxydants opérant par voie humide ne permettent pas toujours de réaliser, même par une action très prolongée.

Voici les résultats de nos expériences.

1. Terre.

I. Pour isoler autant que possible les sulfates préexistants, on a traité la terre par l'acide chlorhydrique au centième, en employant 500^{cc} de cet acide pour 100^{gr} de terre. Après digestion de vingt-quatre heures à froid, on a chauffé pendant 4^{h} à l'ébullition, puis filtré, lavé par lixiviation avec une dose d'eau froide à peu près égale à la précédente (500^{cc}), et on a précipité la liqueur claire par le chlorure de baryum. Au bout de quarante-huit heures de repos, le précipité a été recueilli, lavé, chauffé au rouge et pesé.

([1]) Si les cendres sont siliceuses, il convient d'évaporer à sec la liqueur acide, puis de reprendre par l'eau acidulée, avant de précipiter les sulfates.

On avait opéré sur 50^{gr} de terre sèche; ce qui a fourni $0^{gr},0662$ de sulfate de baryte, c'est-à-dire $0^{gr},0091$ de soufre. Ces chiffres répondent, pour 1^{kg} de terre supposée sèche (à 110°), au nombre que voici :

Soufre........................ $0^{gr},182$

Le nombre précédent doit mesurer, ou peu s'en faut, les sulfates préexistants, lesquels consistent principalement en sulfate de chaux : c'est la présence de ce sel qui réclame l'emploi de l'acide chlorhydrique.

II. La même terre a été mise en digestion, au sein d'un ballon, dans un excès d'acide azotique pur, et le tout porté à l'ébullition, pendant quinze heures : période après laquelle il ne se produit plus de dégagement sensible de vapeur nitreuse. Au bout de ce temps, on a étendu avec de l'eau et l'on a précipité le soufre oxydé, sous la forme de sulfate de baryte, etc.

On a opéré sur 50^{gr} de terre sèche : ce qui a fourni $0^{gr},0772$ de sulfate de baryte, c'est-à-dire $0^{gr},0106$ de soufre. Ce qui fait, pour 1^{kg} de terre sèche,

Soufre........................ $0^{gr},212$

Ce chiffre est un peu plus fort que le précédent, ainsi qu'on devait le prévoir; car le nombre obtenu mesure à la fois les sulfates préexistants, les composés d'ordre éthéré qui dérivent de l'acide sulfurique, et les composés sulfurés, minéraux ou organiques, oxydables sans trop de difficulté.

On voit par ces données que les sulfates préexistants formaient dans la terre examinée la dose principale, pour l'ensemble de ces derniers ordres de composés.

Mais le soufre ainsi décelé est fort inférieur en poids au soufre total de la terre. En effet, cette même terre, étant brûlée dans un courant d'oxygène sec, et les vapeurs dirigées sur une colonne de carbonate de soude, etc., on a obtenu définitivement, avec $10^{gr},35$ de terre sèche : $0^{gr},1066$ de sulfate de baryte, c'est-à-dire $0^{gr},0146$ de soufre. Ce

qui fait, pour 1^{kg} de terre sèche,

Soufre.................... $1^{gr},411$

c'est-à-dire près de sept fois autant que par l'oxydation par voie humide, dans les conditions ci-dessus.

Cette dose considérable de soufre répond, en partie du moins, aux dérivés des principes albuminoïdes. Cependant ceux-ci ne suffisent pas à en expliquer la formation; car le soufre de la terre examinée présente un poids ($1^{gr},411$) à peu près égal à celui de l'azote qu'elle renferme ($1^{gr},71$); tandis que le soufre d'un corps albuminoïde n'est qu'une fraction minime de son azote.

Le soufre existe donc dans la terre à l'état de composés organiques d'un caractère tout à fait spécial. Nous y reviendrons.

2. Terreau.

Il a été préparé comme il a été dit dans ce Volume, page 109. On a obtenu, en suivant la même marche que ci-dessus, et en pesant le produit final à l'état de sulfate de baryte, pour 1^{kg} de terreau sec (à 100°),

I. Acide chlorhydrique étendu, à froid; puis 4^{h} à l'ébullition, etc. On opère sur 40^{gr} de matière humide, soit $27^{gr},03$ de matière sèche (à 110°), ce qui fournit $0^{gr},1693$ de sulfate de baryte; c'est-à-dire $0^{gr},0232$ de soufre. Soit pour 1 kilogr. de terreau sec.............................. $S = 0^{gr},860$

II. Acide azotique pur et bouillant, après quinze heures d'ébullition. On opère sur 20^{gr} de terreau humide, soit $13^{gr},516$ sec. On a obtenu $0^{gr},1992$ de sulfate de baryte, c'est-à-dire $0^{gr},0273$ de soufre. Ce qui fait pour 1 kilogr. de terreau sec. $S = 2^{gr},0213$

III. Oxygène et carbonate alcalin, au rouge. On a opéré sur $5^{gr},65$ de matière sèche; ce qui a fourni $0^{gr},2534$ de sulfate de baryte, c'est-à-dire $0^{gr},0348$ de soufre. Ce qui fait pour 1 kilogr. de terreau sec.............................. $S = 6^{gr},156$

On voit que ce terreau est quatre fois plus riche en soufre que la terre végétale ci-dessus, à la formation de laquelle il est destiné à concourir.

On remarquera que les sulfates préexistants, ou réputés tels (isolés par l'acide chlorhydrique étendu), sont cinq fois aussi abondants dans ce terreau que dans la terre correspondante. Cependant ils ne renferment dans le terreau que la moitié du soufre transformable en sulfates à l'aide d'une oxydation opérée par voie humide; tandis qu'ils en représentent la presque totalité dans la terre : ils se rapprochent, sous ce rapport, du soufre contenu dans la plante, ainsi qu'il va être dit. Enfin, le soufre transformable par voie humide en sulfates à l'aide des agents d'oxydation ne représentait que le tiers du soufre total contenu dans le terreau.

3. Plante.

Mercuriale, récoltée en octobre 1887. On a cru nécessaire d'opérer sur deux échantillons différents, afin de prendre une idée des variations que le soufre peut présenter dans les conditions de la végétation.

Premier échantillon. — On a obtenu :

I. Par l'acide chlorhydrique étendu, à froid, puis 4^h à l'ébullition, etc., sous forme de sulfates. On a opéré sur 20^{gr} de matière sèche (110°), ce qui a fourni : $0^{gr},4431$ de sulfate de baryte; c'est-à-dire $0^{gr},0608$ de soufre. Cela fait pour 1^{kg} sec.......	$S = 3^{gr},040$
II. Par l'oxygène et le carbonate de soude au rouge. On a opéré sur $2^{gr},50$ de matière sèche; ce qui a fourni $0^{gr},1963$ de sulfate de baryte, représentant $0^{gr},0209$ de soufre. Cela fait, pour 1^{kg} de terre sèche....................................	$S = 10^{gr},768$

Deuxième échantillon, recueilli dans un autre endroit du terrain où le sol était plus pauvre en azote et plus argileux :

I. Par l'acide chlorhydrique au $\frac{1}{100}$, à froid, puis 4^h à l'ébullition, etc., sous forme de sulfate. On a opéré sur 20^{gr} de matière séchée à 110°. On a obtenu : $0^{gr},4129$ de sulfate de baryte ; c'est-à-dire $0^{gr},0567$ de soufre. Ce qui fait pour 1^{kg} de matière sèche.................................. $S = 2^{gr},835$

II. Par l'acide azotique pur et bouillant (15 heures d'ébullition, etc). On a opéré sur 20^{gr} de matière séchée à 110°. On a obtenu $0^{gr},6635$ de sulfate de baryte ; c'est-à-dire $0^{gr},0911$ de soufre. Ce qui fait pour 1^{kg} de matière sèche.................. $S = 4^{gr},555$

Ce chiffre est à peu près double du précédent, précisément comme dans le terreau.

III. Par l'oxygène et le carbonate de soude, au rouge. On a opéré sur 5^{gr} de matière séchée à 110°. On a obtenu $0^{gr},2400$ de sulfate de baryte ; c'est-à-dire $0^{gr},0329$ de soufre. Ce qui fait pour 1^{kg} de matière sèche.......................... $S = 6^{gr},580$

Ce chiffre à son tour est une fois et demie aussi fort que le précédent. On voit que l'écart entre les quantités de soufre qui se trouvent sous différentes formes va en diminuant, à mesure que l'on passe de la terre, d'abord au terreau, puis à la plante.

En tout cas, ces divers résultats établissent que le soufre préexistant sous forme d'acide sulfurique, ou engagé dans des composés susceptibles de régénérer facilement cet acide, soit dans la terre ou dans le terreau, soit dans la plante, n'est qu'une fraction du soufre total.

On voit encore que l'acide azotique, même par une réaction prolongée opérée avec l'acide pur et bouillant, ne fournit également qu'une fraction, plus forte à la vérité, du soufre total. Cette fraction, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer, est moindre avec la terre (un septième environ) qu'avec le terreau (un tiers) et avec la plante (un tiers ou un peu plus).

Il existe donc dans la terre, aussi bien que dans le terreau

et dans la plante, des principes organiques sulfurés très stables, qui résistent même aux agents énergiques d'oxydation par voie humide, et que l'action de la chaleur rouge et de l'oxygène, avec le concours des alcalis, permet seule d'oxyder complètement.

SUR LES ÉTATS DU PHOSPHORE DANS LA TERRE, LE TERREAU ET LES PLANTES, ET SUR SON DOSAGE;

Par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Le phosphore peut exister dans nos produits agricoles :

1° Sous la forme de *phosphates,* les uns solubles dans l'eau, les autres insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides minéraux étendus, tels que les phosphates de chaux, de magnésie, etc.; tous précipitables d'ailleurs, par les artifices ordinaires de l'analyse, dans l'état final de phosphate ammoniaco-magnésien.

2° Sous la forme de *composés éthérés,* comparables aux phosphoglycérates et à l'acide glucosophosphorique signalé autrefois par l'un de nous. Ces composés sont scindables par hydratation, sous l'influence prolongée des acides ou des alcalis étendus, en régénérant le phosphore à l'état d'acide phosphorique.

3° Sous la forme de *composés minéraux,* de l'ordre des phosphites et hypophosphites, etc. Ces composés sont transformables en phosphates par voie humide et à chaud, sous l'influence de l'action prolongée et énergique des agents oxydants, tels que l'acide azotique.

4° Sous la forme de *composés organiques,* de l'ordre de l'oxyde de triéthylphosphine, des combinaisons phénylphosphorées, de l'acide cérébrique, etc. Ces composés sont très difficilement transformables par les oxydants en acide phosphorique, lorsqu'on se borne à la voie humide.

Nous avons indiqué plus haut (p. 121) comment on peut, dans tous les cas, ramener le phosphore à l'état final d'acide phosphorique, en faisant intervenir, vers le rouge, l'oxygène et les carbonates alcalins.

Voici les nombres de nos expériences :

1. Terre.

1° 100^{gr} de terre sèche ont été traités à froid par 500^{cc} d'acide chlorhydrique au centième, etc. On a laissé digérer pendant 24 heures; puis on a filtré et lavé avec 200^{gr} d'eau froide, sans faire intervenir ni acide azotique ni agent oxydant. On a séparé ensuite l'acide phosphorique par la méthode de l'acide molybdique, etc. On a obtenu finalement :

Pyrophosphate de magnésie, $0^{gr},0479$, c'est-à-dire phosphore : $0^{gr},0134$. Cela fait,

Pour 1^{kg} de terre sèche :

$$P = 0^{gr},134.$$

2° Une autre expérience, faite avec l'acide chlorhydrique au dixième, a été exécutée à chaud, sur 200^{gr} de terre desséchée. Après traitement, on a ramené la liqueur à 300^{cc} et l'on a pris 120^{cc} de cette liqueur, etc. On a obtenu avec cette proportion : $0^{gr},1205$ de pyrophosphate magnésien, c'est-à-dire $0^{gr},0337$ de phosphore; ce qui fait,

Pour 1^{kg} de terre séchée (à 110°) :

$$P = 0^{gr},407,$$

chiffre triple du précédent.

Cette expérience tend à établir dans la terre l'existence de certains acides, analogues aux acides éthylphosphoriques.

3° L'oxydation par l'acide azotique pur et bouillant, pendant 16 heures, a été employée comparativement.

On a opéré sur 400^{gr} de terre sèche, après attaque, dilution, filtration, évaporation, etc. On a ramené le volume

de la liqueur à 1 litre et l'on en a pris 100^{cc}. On a obtenu finalement : $0^{gr},0882$ de pyrophosphate magnésien, soit $0^{gr},0246$ de phosphore. Ce qui fait, pour 1^{kg} de terre séchée à 110°,

$$P = 0^{gr},615,$$

chiffre supérieur de moitié au précédent.

4° Enfin l'oxydation par l'oxygène au rouge, avec le concours du carbonate de soude, a fourni, avec $10^{gr},35$ de terre sèche, $0^{gr},0239$ de pyrophosphate magnésien, soit $0^{gr},00683$ de phosphore. Ce qui fait, pour 1^{kg},

$$P = 0^{gr},641,$$

chiffre supérieur à celui qu'a fourni l'oxydation prolongée au moyen de l'acide azotique.

D'après ces nombres, le phosphore total dans la terre examinée n'a été obtenu dans l'analyse que par la destruction complète opérée au rouge, avec le concours de l'oxygène et du carbonate alcalin. La proportion en est fort supérieure à celle du phosphore contenu dans l'acide phosphorique préexistant. L'acide azotique, après 16 heures d'ébullition, n'avait donc pas complètement oxydé les composés phosphorés. Cependant il n'était pas fort loin du but, et une action encore plus prolongée l'aurait peut-être atteint.

Rappelons pour mémoire que cette terre renfermait, pour 1^{kg} (sec) :

	gr
Az	1,71
C organique	23,0
KO	8,92
NaO	4,18
CaO	33,2
S	1,418
P	0,641

2. Terreau.

1° 20^{gr} de terreau humide, représentant $13^{gr},516$ de matière séchée à 110°, ont été traités par l'acide chlorhydrique

au dixième et à froid, etc.; ce qui a fourni, sous forme de pyrophosphate magnésien, $0^{gr},1127$; soit $0^{gr},0314$ de phosphore. Ce qui fait, pour 1^{kg} de terreau sec,

$$P = 2^{gr},328.$$

Un autre essai a donné $P = 2^{gr},26$.

2° 25^{gr} de terreau humide, c'est-à-dire $16^{gr},895$ de terreau sec, ont été traités par l'acide azotique pur et bouillant, pendant 15 heures, etc. On a obtenu finalement : pyrophosphate magnésien : $0^{gr},1867$, c'est-à-dire phosphore : $0^{gr},0521$. Ce qui fait pour 1^{kg} de matière sèche,

$$P = 3^{gr},085;$$

3° Par l'oxygène et le carbonate alcalin au rouge.

On a opéré sur $5^{gr},65$ de terreau sec. On a obtenu finalement : $0^{gr},0620$ de pyrophosphate magnésien; soit $0^{gr},0173$ de phosphore. Ce qui fait, pour 1 kilogr. de matière sèche,

$$P = 3^{gr},091.$$

Ce terreau est cinq fois aussi riche en phosphore que la terre ci-dessus. L'acide phosphorique y est particulièrement abondant; mais il renferme seulement les $\frac{3}{4}$ du phosphore total. Enfin l'acide azotique bouillant a fourni par voie humide la totalité du phosphore. Mais ce résultat doit être regardé comme exceptionnel.

Rappelons ici que ce terreau renfermait, pour 1^{kg} (sec) :

Az..................	$8^{gr},553$
C organique	$95^{gr},9$
KO.................	$11^{gr},65$
Ca O	$30^{gr},24$
S..................	$6^{gr},156$
P..................	$3^{gr},091$

3. Plante. — Mercuriale.

Premier échantillon (le plus riche en soufre, soit : $10^{gr},768$; *voir* p. 126). En opérant sur 25^{gr} de matière sèche :

phorique, pour se conformer aux usages reçus. Mais, en réalité, il s'agit de composés complexes, dérivés principalement de cet acide et susceptibles de le régénérer, soit par la réaction de l'oxygène combinée avec celle des alcalis, soit même par une action très prolongée de l'acide azotique bouillant : nous nous en référerons à cet égard à nos publications antérieures (voir ce volume, p. 128).

Voici les résultats généraux de l'étude exécutée sur l'Amarante queue-de-renard, *Amarantus caudatus*, et sur l'Amarante pyramidale. Nous avons choisi ces végétaux de préférence, en raison des études antérieures et méthodiques auxquelles nous les avons soumis depuis plusieurs années.

Nous avons trouvé que la plante commence par emprunter du phosphore au sol, et cet élément croît en proportion absolue jusque vers l'époque de la floraison. A ce moment, la fixation du phosphore s'est arrêtée; bien que la plante ait continué à croître en poids absolu, et bien que sa richesse en potasse et autres composés minéraux ait augmenté continuellement, en même temps que celle des composés organiques.

Si la floraison se termine nettement, le phosphore demeure ainsi stationnaire en poids absolu. Il en résulte que sa proportion relative doit décroître. En effet, on sait que le poids absolu de la plante augmente sans cesse : par suite, le rapport entre le phosphore et la potasse tend à diminuer avec le cours de la végétation.

Ajoutons enfin que les analyses accusent une tendance à l'accumulation du phosphore dans les inflorescences, lesquelles jouent un rôle prépondérant dans les Amarantes.

Voilà les faits observés. Mais s'il s'agissait d'une plante telle que la floraison se continuât de rameau en rameau pendant une partie de la saison, les résultats pourraient, on le comprend, être tout différents; attendu que la cause

physiologique qui détermine l'emprunt du phosphore à la terre continuerait d'agir.

C'est pourquoi nous croyons nécessaire de dire que nous donnons nos résultats surtout comme observés sur l'espèce ci-dessus et sur des échantillons comparables entre eux, développés dans un même pot, parallèlement, et dans des conditions où la floraison a commencé et s'est terminée nettement. Mais il ne faudrait pas comparer des pieds demeurés chétifs jusqu'à la fin, soit à des pieds vigoureux développés plus vite, soit à des pieds où la floraison se serait produite peu à peu et se serait poursuivie pendant le cours de la végétation.

Exposons maintenant les résultats numériques de nos expériences (1).

I. Pot n° 7. — *Amarante queue-de-renard.*

Le pot contenait $45^{kg},5$ de terre supposée sèche. Au début il y avait $7^{kg},81$ d'eau; à la fin, $3^{kg},27$ d'eau. Ce pot était déposé dans une prairie et abrité contre la pluie, sous un châssis disposé à 1^{m} plus haut, lequel laissait l'air circuler librement. Le pot a reçu 7^{lit} à 8^{lit} d'eau d'arrosage (eau distillée), pendant la durée de l'expérience.

La terre employée renfermait au début :

Phosphore....................	$29^{gr},2$

équivalent à

Acide phosphorique ($PO^5 = 71$).	$66^{gr},8$

Elle contenait d'ailleurs :

Potasse ($KO = 47,1$)..........	405,9
Azote organique..............	76,023
Azote nitrique................	0,087

(1) Les méthodes d'analyse et les conditions et détails d'exécution ayant été développés plus haut, on n'a pas cru utile de reproduire tous les chiffres du cahier d'expériences et l'on a donné seulement les résultats finals.

1. Le 31 mai 1887, on a repiqué dans ce pot 15 pieds d'Amarante queue-de-renard, pesant :

A l'état humide, $25^{gr},4$; à l'état sec, $2^{gr},6924$;

Ce qui fait :

Pour chaque pied humide, $1^{gr},693$;

C'est-à-dire, sec, $0^{gr},1795$.

Chaque pied moyen contenait

Phosphore.................. $0^{gr},0032$

équivalant à

Acide phosphorique.......... $0^{gr},0073$

Soit : phosphore 1,74 pour 100,

Et potasse.................... $0^{gr},0057$

Soit : potasse 3,2 pour 100.

La dose d'azote était voisine de 2,3 pour 100.

2. Le 5 juillet, la floraison n'a pas encore eu lieu et les plantes, comme il arrive d'ordinaire au début pour les Amarantes repiquées, ne sont pas très développées. Cependant, d'après l'analyse faite sur 5 pieds :

Le poids moyen d'un pied s'élevait, à l'état humide, à $12^{gr},6$.

A l'état sec, à $3^{gr},605$;

C'est-à-dire qu'il était devenu 20 fois aussi considérable.

En même temps, l'acide phosphorique, obtenu par l'analyse finale, s'est élevé à $0^{gr},0615$;

Ce qui fait par pied

Phosphore.................... $0^{gr},0265$

C'est-à-dire

Phosphore pour 100.......... 0,73

La dose de l'azote était voisine de 2 pour 100 ;

Et la potasse pesait $0^{gr},0715$; ce qui répond à 2 pour 100.

Le phosphore et la potasse empruntés au sol se sont donc accrus moitié moins vite que la masse des tissus hy-

drocarbonés de la plante, dont les matériaux paraissent puisés surtout dans l'atmosphère.

3. Le 2 août, les pieds sont en fleurs, sans que leur poids se soit beaucoup accru. En effet, d'après l'analyse faite sur 5 pieds,

Le poids moyen d'un pied est, à l'état humide; $14^{gr},68$.

A l'état sec, $4^{gr},14$.

L'acide phosphorique total s'élève à $0^{gr},0652$;

C'est-à-dire le phosphore à $0^{gr},0281$;

Soit : phosphore, 0,67 pour 100 :

La potasse totale à $0^{gr},166$;

Soit : potasse, 4 pour 100.

On voit que, sous l'influence de la floraison, il y a eu un appel de la potasse du sol, appel qui en a plus que doublé la proportion dans la plante; tandis que le phosphore est demeuré sensiblement le même.

La répartition du phosphore entre les diverses parties de la plante est indiquée dans le Tableau ci-dessous. On y a joint les mêmes chiffres évalués en acide phosphorique, comme termes de comparaisons.

Parties de la plante.	Poids humide.	Poids sec.	Phosphore. Poids absolu.	Phosphore. Poids relatif.	PO^5. Poids absolu.	PO^5. Poids relatif.
	gr	gr	gr		gr	
Racines	0,98	0,36	0,0006	0,17	0,0014	0,40
Tiges	4,58	1,22	0,0076	0,62	0,0173	1,42
Feuilles	3,66	1,02	0,0076	0,74	0,0173	1,70
Inflorescence	5,46	1,54	0,0127	0,82	0,0291	1,89
	$14^{gr},68$	$4^{gr},14$	$0^{gr},0285$	0,69	$0^{gr},0652$	1,57

Ainsi le phosphore, à ce moment, existe surtout dans les fleurs et dans les inflorescences; sa présence étant sans doute corrélative de celle des principes immédiats, qui sont développés sous l'influence des fonctions génératrices. On sait en effet que les principes phosphorés abondent dans le pollen, dans les ovules et dans l'embryon, chez les

plantes; de même que dans l'œuf, dans la semence et dans le système nerveux des animaux.

La question de la répartition du phosphore dans les plantes a d'ailleurs été traitée déjà par I. Pierre, Corenwinder, Garreau, etc., dont les observations s'accordent en partie avec les nôtres, avec certaines divergences tenant à la nature des espèces. Nous ne croyons pas utile de discuter ce sujet plus en détail, pour le moment.

4. Le 20 septembre, la végétation se termine et les pieds restants, ayant perdu leur vitalité, commencent à se dessécher.

D'après l'analyse, un pied moyen pèse alors, à l'état humide : $22^{gr},58$;

A l'état sec : $8^{gr},36$.

Ce dernier poids avait donc seulement doublé depuis la floraison.

L'acide phosphorique total s'élevait à $0^{gr},0645$;

C'est-à-dire le phosphore, par pied, à $0^{gr},0262$;

Soit : phosphore, 0,33 pour 100;

Et la potasse à $0^{gr},0251$; c'est-à-dire : potasse 3 pour 100.

La potasse avait donc continué à s'accroître : un peu moins vite cependant que les tissus ligneux et la masse du végétal. Mais le phosphore était demeuré presque le même, et l'azote (environ 1 pour 100) avait également peu varié.

Ainsi, dans cette expérience, le phosphore emprunté au sol l'a été presque entièrement pendant la période qui a précédé la floraison; la proportion de cet élément demeurant à peu près constante pendant le reste de la vie du végétal annuel. Peut-être sa variation eût-elle été plus considérable dans une végétation très active, où la formation des parties vertes se fût poursuivie avec plus d'intensité; mais la signification des observations actuelles n'en est pas moins très caractérisée. On va la retrouver d'ailleurs dans deux autres séries d'observations.

Mais résumons d'abord dans un Tableau les chiffres précédents, pour 1 pied moyen :

Époques.	Poids de la plante. humide.	Poids de la plante. sèche.	Phosphore. Poids absolu.	Phosphore. Poids relatif.
	gr	gr	gr	
1. 31 mai.........	1,693	0,1795	0,0032	1,7
2. 4 juillet........	12,6	3,605	0,0265	0,73
3. 2 août (flor.)...	14,68	4,14	0,0285	0,67
4. 30 septembre...	22,58	8,36	0,0262	0,33

	Potasse, KO. Poids absolu.	Potasse, KO. Poids relatif.	Azote. Poids absolu.	Azote. Poids relatif.
	gr		gr	
1.................	0,0057	3,2	0,0041	2,3
2.................	0,071	2,0	»	»
3.................	0,166	4,0	0,091	2,2
4.................	0,251	3,0	0,103	1,2

Voici le détail de la répartition de phosphore, au 30 septembre. On y a joint les mêmes chiffres, évalués en acide phosphorique.

Parties de la plante.	Poids humide.	Poids sec.	P. Poids absolu.	P. Poids relatif.	PO^5. Poids absolu.	PO^5. Poids relatif.
	gr	gr	gr		gr	
Racines..........	1,40	0,56	0,0016	0,36	0,0036	0,82
Tiges...........	5,56	1,24	0,0017	0,11	0,0038	0,25
Feuilles.........	4,56	1,12	0,0014	0,11	0,0032	0,25
Inflorescence.....	11,06	5,12	0,0229	0,45	0,0539	1,05
Somme....	22gr,58	8gr,36	0gr,0276	0,34	0gr,0645	0,77

II. Pot n° 8. — *Abrité.*

Terre (sèche) 45kg,5. Eau, au début, 7kg,81 ; à la fin, 7kg,68.

La terre avait été épuisée d'azotates au début, par des

lessivages. On lui a fourni 7^lit à 8^lit d'eau d'arrosage (eau distillée). Le phosphore, l'azote, la potasse, au début sont les mêmes que dans le pot n° 7, tant pour la terre que pour la plante.

Donnons les résultats des analyses, rapportées à 1 pied moyen, aux mêmes époques que pour le pot précédent :

Époques.	Poids de la plante humide.	Poids de la plante sèche.
	gr	gr
1. 31 mai...............	1,693	0,1795
2. 5 juillet (avant floraison...............	11,40	2,469
3. 2 août (floraison).....	19,68	5,000
4. 20 septembre.........	29,36	7,90

	Phosphore. — Poids absolu.	Phosphore. — Poids relatif.	Potasse (KO). — Poids absolu.	Potasse (KO). — Poids relatif.	Azote. — Poids absolu.	Azote. — Poids relatif.
	gr		gr		gr	
1.....	0,0032	1,74	0,0057	3,2	0,0041	2,3
2.....	0,0438	1,77	0,0681	1,77	0,0495	2,0
3.....	0,0447	0,88	2,1832	3,66	0,110	2,2
4.....	0,0482	0,61	0,2180	2,76	»	1,0 env.

La marche de l'azote est à peu près la même que celle du phosphore : l'azote variant de 2,3 centièmes à 1,0 centième environ pendant le cours de la végétation. On voit en outre que, dans cette plante annuelle, le poids absolu du phosphore ne le cède guère que d'un tiers au poids absolu de l'azote. Ces deux principes sont donc corrélatifs ; en raison sans doute du rôle qu'ils jouent dans la formation des parties nouvelles (frondaison et floraison). Boussingault et Corenwinder ont déjà signalé cette corrélation.

La répartition du phosphore entre les différentes parties de la plante, dans cette expérience, est indiquée par le Tableau suivant :

Parties de la plante.	Poids humide.		Poids sec.	
	2 août.	20 sept.	2 août.	20 sept.
	gr	gr	gr	gr
Racines	1,56	1,12	0,46	0,30
Tiges	7,62	8,32	1,74	1,88
Feuilles	5,88	6,16	1,48	1,32
Inflorescence ...	4,62	13,76	1,32	4,40
Total........	19gr,68	29gr,36	5gr,00	7gr,90

Parties de la plante.	Phosphore. Poids absolu.		Phosphore. Poids relatif.	
	2 août.	20 sept.	2 août.	20 sept.
	gr	gr		
Racines.........	0,0080	0,0023	1,72	0,78
Tiges...........	0,0126	0,0132	0,72	0,70
Feuilles	0,0122	0,0098	0,78	0,73
Inflorescences...	0,0130	0,0230	0,98	0,53
Total........	0gr,0458	0gr,0483	0,91	0,62

ou bien, en d'autres termes :

Parties de la plante.	PO^5. Poids absolu.		PO^5. Poids relatif.	
	2 août.	20 sept.	2 août.	20 sept.
	gr	gr		
Racines	0,0182	0,00540	3,95	1,80
Tiges	0,0288	0,03036	1,65	1,61
Feuilles.........	0,0279	0,02238	1,88	1,69
Inflorescence ...	0,0297	0,05420	2,25	1,23
Total........	0gr,1046	0gr,11234	2,09	1,42

Sans regarder le phosphore comme constant, pas plus que ne l'est l'azote dans nos expériences déjà publiées, on voit cependant que le phosphore a crû au début, en même temps que la plante, jusqu'à l'époque de sa floraison ; puis il est demeuré presque stationnaire, pendant les périodes ultérieures de la végétation.

Les variations de la potasse ont suivi, d'ailleurs, une marche toute différente ; car ce composant s'est accru sans cesse, en même temps que la plante elle-même.

Quant aux variations du poids de l'azote, corrélatives de celui des albuminoïdes, elles n'ont pas été déterminées directement dans toutes les expériences actuelles ; mais les chiffres manquants peuvent être calculés d'après nos anciennes expériences (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. V, p. 467). Or, d'après ces mesures, le poids des albuminoïdes croît d'abord rapidement jusque vers le début de la floraison, de même que le poids des principes phosphorés. Cet accroissement des albuminoïdes dans la plante se poursuit ensuite, mais en se ralentissant de plus en plus ; tandis que la prépondérance du ligneux s'accuse toujours davantage, à mesure que la plante annuelle marche vers le terme de son existence. Cette marche est analogue à celle des principes phosphorés, quoique moins nettement tranchée, quant à la distinction des périodes.

L'expérience suivante est encore plus frappante ; attendu qu'elle a été exécutée en présence d'un sel de potasse, l'acétate, ajouté en proportion considérable à la terre. Cette addition a eu d'ailleurs pour effet d'altérer la composition de celle-ci, qui s'est chargée de matières brunes et humiques, en raison de l'influence alcaline exercée par les produits de transformation de l'acétate de potasse. Aussi le développement de la plante a-t-il été pénible aux débuts, la plupart des pieds repiqués ayant péri et la floraison ayant été retardée. Mais le développement final des pieds qui ont résisté a été plus considérable que dans les pots n° 7 et n° 8, contenant le sol normal.

Voici les faits.

III. Pot n° 10. — *Abrité.*

Mêmes poids de la même terre et de l'eau qu'elle renfermait au début que pour le pot précédent. On a ajouté à cette terre 372gr,7 d'acétate de potasse (supposé sec).

On y a repiqué, le 31 mai, 15 pieds d'Amarante pyramidale, parmi lesquels 3 seulement se sont développés.

Donnons les analyses, rapportées chacune à 1 pied :

Époques.	Poids de la plante humide.	Poids de la plante sèche.
	gr	gr
1. 31 mai..................	2,43	0,271
2. 15 juillet.	24,8	3,8
3. 22 août (avant floraison..................	129,0	18,95
4. 20 septembre (floraison).	186,1	40,4

	Phosphore. — Poids absolu.	Phosphore. — Poids relatif.	Potasse (KO). — Poids absolu.	Potasse (KO). — Poids relatif.
	gr		gr	
1........	0,0053	2,0	0,0181	6,74
2.......	0,015	0,40	0,232	6,10
3........	0,133	0,70	1,419	7,49
4........	0,138	0,34	2,516	6,22

Tandis que la plante se chargeait de potasse, dans une proportion plus que double de celle absorbée par le végétal développé dans un sol ordinaire ; au contraire, elle ne prenait pas plus de phosphore que dans le même sol. En effet, la proportion relative de cet élément était à peu près la même que dans le pot n° 7, aux périodes correspondantes de la végétation. Le phosphore est également demeuré presque stationnaire depuis la floraison.

Nous nous proposons de rechercher dans la saison pro-

chaine jusqu'à quel point ces résultats peuvent être généralisés et étendus à d'autres espèces.

Mais nous croyons utile de faire ressortir dès à présent cette conclusion : que l'addition au sol des engrais phosphorés et même, dans une certaine mesure, des engrais azotés, à partir de la floraison normale, semble inutile, ou tout au moins peu fructueuse; tandis que l'addition des engrais potassiques peut continuer à rendre des services jusque vers la fin de la végétation. Il en est ainsi parce que la potasse continue à être absorbée et à intervenir, tant que la formation des principes ligneux se poursuit, c'est-à-dire même pendant la période de fructification. Ajoutons encore que les engrais phosphorés n'agissent sur la végétation de l'année que par leur portion immédiatement soluble et assimilable avant la floraison ; l'effet de la portion de ces engrais lentement attaquable par les agents terrestres et atmosphériques paraissant ajourné à la récolte de l'année suivante. On reviendra sur ces diverses questions.

ÉTUDE SUR LES TÉRÉBENTHÈNES ET LES ALCOOLS QUI EN DERIVENT;

PAR M. J. LAFONT.

INTRODUCTION.

Dans ce travail, je me suis proposé de préparer quelques éthers à acide organique, de la série camphénique, par l'action directe des acides sur divers carbures isomériques de formule $C^{20}H^{16}$, en étendant également cette action à divers térébenthènes naturels.

J'ai opéré en prenant comme acides des acides monobasiques appartenant à la série grasse; l'acide formique et l'acide acétique, les composés formés avec les acides supérieurs, ne sont plus assez volatils pour être isolés sans être décomposés. Du reste, les expériences faites avec l'acide acétique ne sont que la continuation des recherches entreprises par M. Bouchardat et par moi dans ces dernières années.

Les carbures camphéniques ont été l'objet de travaux nombreux de la part de plusieurs expérimentateurs. En ce qui concerne l'action des acides sur ces divers carbures, les recherches ont surtout porté sur les acides minéraux.

Quant à l'action des acides organiques sur ces carbures, elle n'a guère fait que le sujet d'un Mémoire important de M. Berthelot ([1]), dans lequel ce savant a uniquement étudié les variations éprouvées par les pouvoirs rotatoires de quelques-uns de ces carbures, sous l'influence modificatrice de la chaleur et de divers agents, notamment de l'acide acétique, sans se préoccuper d'isoler les composés

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVIII, p. 38.

nouveaux qui pouvaient prendre naissance. Il a obtenu, d'autre part, ces composés, mais à partir du bornéol (1).

Aussi la liste des éthers à acide organique de la série camphénique était-elle brève : il n'a guère été préparé depuis que les acétates de bornéols par de Montgolfier (2). Flawitzky (3) a également indiqué la formation d'un monoacétate de térébenthène obtenu, mais non à l'état de pureté, dans l'action de l'anhydride acétique sur un hydrate de térébenthène préparé en faisant agir l'acide sulfurique étendu sur un térébenthène.

Enfin, il faut ajouter à cette énumération quelques composés analogues, simplement signalés comme faisant partie constituante de quelques essences, mais qui n'ont pas été isolés à l'état de pureté.

Nous avons, M. Bouchardat et moi, en opérant dans des conditions diverses, réalisé l'union directe de l'acide acétique avec le camphène inactif, avec un terpilène également inactif, la caoutchine, avec l'essence de térébenthine française, et formé ainsi divers acétates de même formule, mais appartenant à deux séries entièrement distinctes ; ils diffèrent entre eux soit par les propriétés optiques, soit par toutes les propriétés chimiques (4).

Ces premiers résultats étaient suffisamment encourageants pour engager à poursuivre cette étude ; aussi, sur les conseils de M. Bouchardat, j'ai continué ces recherches en les étendant à d'autres carbures de la série camphénique.

Ce travail sera divisé en deux Parties.

Dans la première, je m'occuperai de l'action des acides

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 78 ; 1859.

(2) De Montgolfier, *Thèses de la Faculté des Sciences*, 1878.

(3) Flawitzky, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 183.

(4) Bouchardat et Lafont, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IX, p. 507.

formique et acétique sur divers carbures térébenthéniques, camphéniques et terpiléniques de formule $C^{20}H^{16}$; la deuxième sera surtout consacrée à l'étude des produits obtenus dans ces actions, particulièrement à l'étude des terpilénols et de leurs éthers, la fonction chimique des camphénols étant connue.

Ce travail m'a été facilité par l'habile et bienveillante direction de M. Bouchardat, à qui je suis heureux d'adresser l'hommage de ma vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE CRISTALLISABLE SUR LE CAMPHÈNE LÉVOGYRE.

L'acide acétique se combine avec le camphène, mais lentement, aussi a-t-on fait réagir les deux corps l'un sur l'autre à chaud; on a pris un certain poids de camphène lévogyre obtenu par l'action de l'acétate de potasse sec sur le monochlorhydrate de térébenthène en présence de l'alcool et de pouvoir rotatoire

$[\alpha]_D$ .... $-80°37'$ (1),

auquel on a ajouté une fois et demie son poids d'acide acétique cristallisable.

Les deux corps donnent dans ces conditions une solution complète qui, examinée au polarimètre immédiatement après sa préparation, donne une déviation

α_D .... $-16°20'$

pour une épaisseur de $0^m,05$.

---

(1) Bouchardat et Lafont, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 693.

nouveaux qui pouvaient prendre naissance. Il a obtenu, d'autre part, ces composés, mais à partir du bornéol (1).

Aussi la liste des éthers à acide organique de la série camphénique était-elle brève : il n'a guère été préparé depuis que les acétates de bornéols par de Montgolfier (2). Flawitzky (3) a également indiqué la formation d'un monoacétate de térébenthène obtenu, mais non à l'état de pureté, dans l'action de l'anhydride acétique sur un hydrate de térébenthène préparé en faisant agir l'acide sulfurique étendu sur un térébenthène.

Enfin, il faut ajouter à cette énumération quelques composés analogues, simplement signalés comme faisant partie constituante de quelques essences, mais qui n'ont pas été isolés à l'état de pureté.

Nous avons, M. Bouchardat et moi, en opérant dans des conditions diverses, réalisé l'union directe de l'acide acétique avec le camphène inactif, avec un terpilène également inactif, la caoutchine, avec l'essence de térébenthine française, et formé ainsi divers acétates de même formule, mais appartenant à deux séries entièrement distinctes; ils diffèrent entre eux soit par les propriétés optiques, soit par toutes les propriétés chimiques (4).

Ces premiers résultats étaient suffisamment encourageants pour engager à poursuivre cette étude; aussi, sur les conseils de M. Bouchardat, j'ai continué ces recherches en les étendant à d'autres carbures de la série camphénique.

Ce travail sera divisé en deux Parties.

Dans la première, je m'occuperai de l'action des acides

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 78; 1859.

(2) De Montgolfier, *Thèses de la Faculté des Sc[illegible]ces*, 1878.

(3) Flawitzky, *Bulletin de la Société chim*[illegible]

(4) Bouchardat et Lafont, *Annales de Ch*[illegible] rie, t. IX, p. 507.

formique et acétique sur divers carbures térébenthéniques, camphéniques et terpiléniques de formule $C^{20}H^{16}$; la deuxième sera surtout consacrée à l'étude des produits obtenus dans ces actions, particulièrement à l'étude des terpilénols et de leurs éthers, la fonction chimique des camphénols étant connue.

Ce travail m'a été facilité par l'habile et bienveillante direction de M. Bouchardat, à qui je suis heureux d'adresser l'hommage de ma vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE CRISTALLISABLE SUR LE CAMPHÈNE LÉVOGYRE.

L'acide acétique se combine avec le camphène, mais lentement, aussi a-t-on fait réagir les deux corps l'un sur l'autre à chaud; on a pris un certain poids de camphène lévogyre obtenu par l'action de l'acétate de potasse sec sur le monochlorhydrate de térébenthène en présence de l'alcool et de pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ -80^\circ 37' \text{ (1)},$$

auquel on a ajouté une fois et demie son poids d'acide acétique cristallisable.

Les deux corps donnent dans ces conditions une solution complète qui, examinée au polarimètre immédiatement après sa préparation, donne une déviation

$$\alpha_D \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ -16^\circ 20'$$

pour une épaisseur de $0^m,05$.

---

(1) ... l'Académie des

nouveaux qui pouvaient prendre naissance. Il a obtenu, d'autre part, ces composés, mais à partir du bornéol ([1]).

Aussi la liste des éthers à acide organique de la série camphénique était-elle brève : il n'a guère été préparé depuis que les acétates de bornéols par de Montgolfier ([2]). Flawitzky ([3]) a également indiqué la formation d'un monoacétate de térébenthène obtenu, mais non à l'état de pureté, dans l'action de l'anhydride acétique sur un hydrate de térébenthène préparé en faisant agir l'acide sulfurique étendu sur un térébenthène.

Enfin, il faut ajouter à cette énumération quelques composés analogues, simplement signalés comme faisant partie constituante de quelques essences, mais qui n'ont pas été isolés à l'état de pureté.

Nous avons, M. Bouchardat et moi, en opérant dans des conditions diverses, réalisé l'union directe de l'acide acétique avec le camphène inactif, avec un terpilène également inactif, la caoutchine, avec l'essence de térébenthine française, et formé ainsi divers acétates de même formule, mais appartenant à deux séries entièrement distinctes; ils diffèrent entre eux soit par les propriétés optiques, soit par toutes les propriétés chimiques ([4]).

Ces premiers résultats étaient suffisamment encourageants pour engager à poursuivre cette étude; aussi, sur les conseils de M. Bouchardat, j'ai continué ces recherches en les étendant à d'autres carbures de la série camphénique.

Ce travail sera divisé en deux Parties.

Dans la première, je m'occuperai de l'action des acides

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 78; 1859.

([2]) De Montgolfier, *Thèses de la Faculté des Sciences*, 1878.

([3]) Flawitzky, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 183.

([4]) Bouchardat et Lafont, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IX, p. 507.

formique et acétique sur divers carbures térébenthéniques, camphéniques et terpiléniques de formule $C^{20}H^{16}$; la deuxième sera surtout consacrée à l'étude des produits obtenus dans ces actions, particulièrement à l'étude des terpilénols et de leurs éthers, la fonction chimique des camphénols étant connue.

Ce travail m'a été facilité par l'habile et bienveillante direction de M. Bouchardat, à qui je suis heureux d'adresser l'hommage de ma vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE CRISTALLISABLE SUR LE CAMPHÈNE LÉVOGYRE.

L'acide acétique se combine avec le camphène, mais lentement, aussi a-t-on fait réagir les deux corps l'un sur l'autre à chaud; on a pris un certain poids de camphène lévogyre obtenu par l'action de l'acétate de potasse sec sur le monochlorhydrate de térébenthène en présence de l'alcool et de pouvoir rotatoire

$[\alpha]_D$ .... $-80°37'$ (1),

auquel on a ajouté une fois et demie son poids d'acide acétique cristallisable.

Les deux corps donnent dans ces conditions une solution complète qui, examinée au polarimètre immédiatement après sa préparation, donne une déviation

α_D .... $-16°20'$

pour une épaisseur de $0^m,05$.

(1) Bouchardat et Lafont, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 693.

Le mélange a été chauffé à l'abri de l'air au bain-marie pendant quarante-huit heures; il ne donne plus alors qu'une déviation polarimétrique

$$\alpha_D \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad -7^\circ$$

pour la même épaisseur que ci-dessus.

Le produit distillé sous une pression de $0^m,02$ de mercure se sépare en deux fractions : l'une distillant avant 100°, lévogyre, et la deuxième, très faible, restant comme résidu dans le ballon, dextrogyre. Cette portion a été recueillie et mise de côté.

Le liquide qui a passé à la distillation avant 100° est chauffé de nouveau au bain-marie en répétant six fois la série des opérations décrites. On a eu soin d'observer les déviations polarimétriques des différents produits, ce qui a permis de constater que les résidus de distillation étaient toujours dextrogyres et que la valeur de la déviation polarimétrique de ces produits était à peu près constante.

Après le sixième chauffage, la solution acétique est traitée par l'eau ; il se sépare une couche huileuse surnageante qui, mélangée avec les portions recueillies antérieurement, est soumise au fractionnement. On obtient ainsi la séparation en deux fractions ayant dans leur point d'ébullition une différence d'environ 60°. Les produits intermédiaires sont à peu près nuls.

La première fraction abondante est solide à la température ordinaire. Elle est constituée par du camphène $C^{20}H^{16}$ qui ne s'est pas combiné à l'acide acétique, mais dans l'expérience son pouvoir rotatoire a fortement diminué, il n'est plus que

$$[\alpha]_D \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad -19^\circ 53'$$

au lieu de

$$[\alpha]_D \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad -80^\circ 37'$$

pour le corps primitif. Le monochlorhydrate $C^{20}H^{16}HCl$,

qu'il donne avec le gaz chlorhydrique, a un pouvoir rotatoire

$[\alpha]_D$................ $+9°32'$

plus faible que

$[\alpha]_D$................ $+25°19'$

valeur du pouvoir rotatoire que possède le chlorhydrate du camphène primitif.

Acétate de camphène actif. — La deuxième fraction distille de 123° à 127° sous une pression de $3^{cm},5$ de mercure et à la pression normale vers 225° en se décomposant sensiblement.

Elle est constituée par un corps liquide assez mobile, possédant une odeur agréable légèrement camphrée. Il est volatil à la température ordinaire. Soumis, à l'aide du chlorure de méthyle, à un froid de 50° au-dessous de o, il s'épaissit à peine et ne donne pas de traces de cristallisation. Sa densité est voisine de celle de l'eau à 0°; elle a été trouvée égale à 1,002.

Poids du produit à 0°............	$2^{gr},860$
Poids de l'eau à 0°..............	$2^{gr},853$

Il possède un pouvoir rotatoire dextrogyre

$[\alpha]_D$.......................... $+19°45'$

La composition centésimale et la densité de vapeur déterminée à l'aide de l'appareil d'Hofmann dans la vapeur de toluidine assignent à ce corps la formule

$$C^{20}H^{16}C^4H^4O^4.$$

La combustion a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée..................	0,309
Acide carbonique.................	0,830
Eau..............................	0,285

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{16}C^{4}H^{4}O^{4}$.
C	73,25	73,4
H	10,24	10,2

Détermination de la densité de vapeur :

Matière employée	0gr,071
H	773mm
h	618mm
T	196°
V	75cc,5

d'où

Densité trouvée	6,6
Densité théorique	6,7

Il y a donc eu fixation d'acide acétique $C^{4}H^{4}O^{4}$ sur le camphène $C^{20}H^{16}$, pour donner un monoacétate de camphène $C^{20}H^{16}C^{4}H^{4}O^{4}$ dont le pouvoir rotatoire est de signe contraire de celui du carbure générateur. Dans les conditions de l'expérience, la proportion du carbure combiné est à peine supérieure au quart du camphène mis en réaction.

Le gaz chlorhydrique sec à froid est sans action sur cet acétate; l'acide azotique ordinaire l'oxyde lentement en donnant du camphre.

La saponification par la potasse alcoolique à 100° le transforme en acétate de potasse et en un camphénol qui après sublimation fond à 211°.

Le pouvoir rotatoire de ce camphénol déterminé en solution alcoolique est dextrogyre comme celui de l'acétate qui lui a donné naissance.

Poids du produit employé	0gr,560
Volume de la solution	3cc,2
l	0m,05
α_D	+1°18′

d'où

$[\alpha]_D$	$+14°51'$

Par oxydation ménagée de ce camphénol à l'aide de l'acide azotique ordinaire, on prépare un camphre fondant à 175° et dont le pouvoir rotatoire est lévogyre comme celui du camphène primitif.

Poids du camphre employé	$0^{gr},598$
Volume de la solution (alcool)...	$3^{cc},1$
l	0,05
α_D	$-1°56'$

d'où

$[\alpha]_D$	$-20°2'$

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE CRISTALLISABLE SUR LE CITRÈNE.

Le citrène est un carbure terpilénique dextrogyre que l'on rencontre en abondance dans l'essence de citron, dont il constitue la majeure partie [1].

Le produit qui a servi dans les expériences suivantes provenait du fractionnement d'une assez grande quantité d'essence, d'origine certaine, mise à notre disposition par MM. Roger et Gallet. Il passait à la distillation à la pression normale de 175 à 178 et possédait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +93°$.

J'ai fait agir l'acide acétique cristallisable sur ce carbure à 100° et à la température du laboratoire.

§ I. — Action à 100°.

Le citrène récemment distillé a été dissous dans l'acide. Pour obtenir une solution complète, il a fallu un volume

---

(1) BOUCHARDAT et LAFONT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 383.

et demi du dernier corps pour un du premier. Immédiatement après la préparation de ce mélange, on en a observé la dérivation polarimétrique, qui a été trouvée, pour une épaisseur de $0^m,05$, $\alpha_D = +15°,44'$.

Des fractions de ce mélange ont été enfermées dans des tubes scellés, et chauffées au bain-marie à 100° pendant des temps différents.

Dans ces conditions, la déviation polarimétrique initiale a éprouvé une diminution continue. Le Tableau suivant résume les résultats obtenus :

Temps pendant lesquels la température de 100° a été maintenue.	Déviations observées α_D pour une épaisseur de $0^m,05$.
h	° ′
0 Point de départ	+ 15,44
1	+ 15,36
2	+ 15,30
4	+ 15,22
9	+ 15,18
17	+ 15,10
32	+ 14,52
64	+ 14,44
129	+ 12,30

Pour rechercher si la diminution du pouvoir rotatoire du mélange est accompagnée de fixation d'acide acétique sur le carbure, on a pris 6^{lit} du mélange citréno-acétique et on les a chauffés au bain-marie, à l'abri de l'air pendant quatre-vingts heures. Après refroidissement, la déviation polarimétrique du liquide n'est plus que $\alpha_D = +12°,54'$.

Le produit est ensuite additionné d'eau; il se sépare une couche huileuse surnageante que l'on traite comme précédemment. La déviation polarimétrique pour une épaisseur de $0^m,05$ a une valeur $\alpha_D = +32°,50'$, tandis que le citrène

primitif donnait dans les mêmes conditions une déviation $\alpha_D = +40^\circ$.

On a ensuite soumis le produit obtenu à la suite de ces diverses opérations à la distillation fractionnée dans le vide d'abord, et enfin à la pression normale pour les premières portions seulement. La distillation a été répétée six fois; on obtient ainsi une série de fractions, dont deux seulement sont importantes; les portions intermédiaires sont à peu près nulles, surtout si on les compare à la grande quantité de citrène mis en réaction.

La première, très abondante, représente en poids à peu près les $\frac{7}{8}$ du carbone employé. Elle est constituée par un liquide bouillant vers 178°, possédant les propriétés chimiques et physiques du citrène qui a servi à l'expérience, à l'exception toutefois du pouvoir rotatoire, qui a été sensiblement modifié et a pour valeur $[\alpha]_D = +84^\circ$, correspondant à une diminution de 9°.

Acétate de citrène. — La deuxième fraction, pesant environ 200^{gr}, passe à la distillation sous une pression de $0^m,04$ de mercure autour de 140°. Elle est constituée par un liquide assez mobile, ayant une odeur propre ne rappelant en rien celle du citrène. Sa densité à 0° a été trouvée de 0,9828.

Poids du produit à 0°	$2^{gr},804$
Poids de l'eau à 0°	$2^{gr},853$

Il possède un pouvoir rotatoire dextrogyre

$[\alpha]_D$	$+52^\circ 30'$

L'analyse élémentaire de ce composé répond à la formule d'un monoacétate $C^{20}H^{16}C^4H^4O^4$; elle a donné les résultats suivants :

	gr
Poids de la matière employée	0,445
Acide carbonique	1,179
Eau	0,402

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{16}C^4H^4O^4$.
C.............	72,2	73,4
H.............	10,03	10,2

La densité de vapeur, déterminée avec l'appareil d'Hofmann dans la vapeur de toluidine assigne également à ce corps la formule $C^{20}H^{16}C^4H^4O^4$.

Poids de la matière employée.......	$0^{gr},103$
H..................................	740^{mm}
h..................................	561^{mm}
T..................................	196°
V..................................	$91^{cc},5$

d'où

Dv..................................	6,2
Densité théorique....................	6,7

Il y a donc eu fixation d'acide acétique sur une partie du citrène mis en réaction pour donner naissance à un monoacétate de terpilène dextrogyre; mais, comme lorsqu'on opère dans des conditions analogues avec la caoutchine, la proportion du composé formé est faible; la combinaison n'a eu lieu qu'avec le quinzième environ du citrène employé.

Cet acétate ne paraît pas se volatiliser sensiblement à la température ordinaire; il est identique, au pouvoir rotatoire près, avec l'acétate de caoutchine. L'analogie de l'action de l'acide acétique à 100° sur le citrène et sur la caoutchine, se poursuit encore, car dans les deux actions on n'obtient qu'un seul composé nouveau, qui est un acétate de terpilène agissant sur la lumière polarisée dans le premier cas et inactif dans le second.

La distillation à la pression normale détruit rapidement cet acétate en donnant un terpilène $C^{20}H^{16}$ et de l'acide acétique.

Le gaz chlorhydrique sec le décompose facilement à froid en donnant de l'acide acétique et du chlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}$, 2HCl, fondant à 49°.

L'acide azotique ordinaire réagit violemment sur ce corps pour le transformer en composés résineux.

Une portion de cet acétate distillant sous la pression indiquée de 140°-143°, soumise à la saponification par la potasse alcoolique, a donné de l'acétate de potasse, et un terpilénol dextrogyre, distillant de 126°-128°, sous une pression de $0^m,04$ de mercure, liquide à la température ambiante, mais cristallisant facilement après avoir été amorcé avec un fragment de cristal du terpilénol de la caoutchine.

L'analyse élémentaire et la densité de vapeur assignent à ce corps la formule $C^{20}H^{16}H^2O^2$.

	gr
Matière employée	0,379
Acide carbonique	1,0785
Eau	0,3805

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{18}O^2$.
C	77,6	77,92
H	11,15	11,68

Détermination de la densité de la vapeur avec l'appareil d'Hofmann :

Matière employée	$0^{gr},086$
H	742^{mm}
h	558^{mm}
T	196°
V	92^{cc}

d'où

Densité trouvée	4,9
Densité théorique	5,33

Le gaz chlorhydrique sec décompose cet hydrate en donnant de l'eau et du chlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}, 2HCl$; l'acide azotique l'attaque avec énergie et le transforme en produits résineux. Ce corps est donc bien un terpilénol particulier, dextrogyre.

Il est probable que les pouvoirs rotatoires du terpilénol droit et de son acétate ne sont pas rigoureusement ceux des corps actifs correspondant au carbure, mais qu'ils renferment un peu de composés rendus inactifs par les actions combinées de la chaleur et de l'acide acétique.

§ II. — Action à froid.

A froid, l'acide acétique mis en présence du citrène semble se conduire d'une manière toute différente, mais ces divergences s'expliquent facilement.

Pour étudier cette action, on a enfermé en ballon scellé 250cc d'un mélange fait dans les mêmes conditions que pour les opérations précédentes, et les produits ont été laissés en contact à la température ambiante pendant dix mois et demi. La déviation polarimétrique n'a pas pendant ce temps subi de variation notable, elle a été trouvée $\alpha_D = +15°,38'$ pour $0^m,05$ d'épaisseur; elle était au début dans les mêmes conditions, $\alpha_D = +15°,44'$.

La solution est traitée par l'eau, et la couche huileuse surnageante est soumise à la distillation fractionnée; ce produit bout presque en totalité vers 178°, et cette fraction est constituée par du citrène ayant conservé ses propriétés premières; le pouvoir rotatoire de ce carbure est légèrement augmenté et a une valeur $[\alpha]_D = +98°$.

On obtient ensuite une série de fractions très faibles en poids, quelques-unes même ne sont formées que par quelques gouttes de liquide.

Les déviations polarimétriques de ces portions vont en diminuant jusqu'à la dernière qui distille sous une pression

de $0^m,04$ de mercure de 135° à 145°, et dont le poids est de 7^{gr} environ. Elle est lévogyre, et la déviation pour $0^m,05$ est $\alpha_D = -12°,18'$, c'est-à-dire de sens opposé au pouvoir rotatoire du citrène.

Elle est composée principalement par un acétate lévogyre, provenant de l'action à froid de l'acide acétique sur la faible proportion de carbure terébenthénique lévogyre qui est toujours mélangé au citrène, quelque soin que l'on ait pris pour les séparer (1).

L'acide acétique ne se combine pas à froid avec le citrène, ou du moins la proportion d'acétate de citrène formé est sensiblement nulle; mais, par sa combinaison avec le carbure térébenthénique lévogyre, il fait en quelque sorte subir au citrène une purification se manifestant par une augmentation du pouvoir rotatoire du carbure terpilénique; dans notre expérience la variation du pouvoir rotatoire est de 5° environ.

CHAPITRE III.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE CRISTALLISABLE SUR L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE AMÉRICAINE.

Le carbure térébenthénique $C^{20}H^{16}$ qui a servi dans cette expérience provenait de la rectification d'une essence de térébenthine américaine; il passait à la distillation à la pression normale de 155 à 156, et possédait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +16°49'$.

On a pris 1200^{cc} du carbure ci-dessus, et on l'a dissous dans l'acide acétique cristallisable à froid. Dix-huit cents centimètres cubes de ce dissolvant ont été nécessaires pour obtenir un liquide homogène parfaitement limpide. La déviation polarimétrique, observée immédiatement après

(1) La rectification de l'essence de citron nous a cependant permis de séparer une certaine quantité de carbure lévogyre possédant tous les caractères des térébenthènes.

la solution, a été trouvée pour une épaisseur de $0^m,05$ $\alpha_D = +3^\circ,20'$.

On a pris de petites quantités du mélange, on les a enfermées dans des tubes scellés qui ont été chauffés à 100° pendant des temps variables, et on a déterminé les déviations polarimétriques des produits ainsi obtenus; les résultats observés sont inscrits dans le Tableau suivant :

Temps pendant lesquels la température de 100° a été maintenue.	Déviations observées α_D pour $l = 0^m,05$.
0. Point de départ.	$+3^\circ,20'$
30 minutes........	+ 3,10
1 heure.........	+ 3, 3
2 heures........	+ 2,54
4 »	+ 2,50
8 »	+ 2,44
16 »	+ 2,50
35 »	+ 3, 2
71 »	+ 3,10
137 »	+ 3,16

On voit que les variations sensibles du pouvoir rotatoire du mélange ont atteint leur limite après soixante et onze heures.

Après ces essais préliminaires, le mélange total a été chauffé au bain-marie à l'abri de l'air pendant soixante-douze heures; la déviation du produit chauffé en grande masse était, après refroidissement, pour une épaisseur de $0^m,05$, $\alpha_D = +3^\circ 16'$. Le mélange a été traité par l'eau; on procède ensuite au fractionnement. Le Tableau suivant renferme les points d'ébullition, les poids, les densités et les pouvoirs rotatoires des produits obtenus.

Fractions.	Poids.	Densités.	Pouvoirs rotatoires. $[\alpha]_D$ ou déviations polarimétriques α_D pour $l = 0^m,10$.
	gr		° ′
Avant 155°.........	8	»	α_D + 12, 8
155-158............	102	0,8878	$[\alpha]_D$ + 15,86
158-161............	75	0,8898	» + 17,49
161-164............	50	»	α_D + 17,24
164-167............	41	»	» + 19,12
167-170............	31	»	» + 21 »
170-173............	34	»	» + 22,40
173-176............	63	0,8698	$[\alpha]_D$ + 27,35
176-180............	135	0,8646	» + 25,59
Avant 90°, P = 2^cm,5.	42	0,8746	» + 18,26
90-95............	21	0,8908	» + 11,58
95-100............	18	0,9161	» + 7,51
100-105............	16	0,9489	» + 3 »
105-110............	18	0,9604	» — » 29
110-115............	23	0,9747	» — 1,22
115-120............	85	0,9863	» + 2,38
120-125............	181	0,9877	» + 10,39
125-130............	122	0,8856	» + 18,23
130-140............	41	0,9849	» + 20,59

La réaction présente la même allure qu'avec l'essence de térébenthine française : il n'y a de différence que dans les signes des pouvoirs rotatoires des divers produits.

Fraction 155-158. — Elle est constituée par un carbure térébenthénique, possédant les caractères de l'essence primitive, odeur, densité, pouvoir rotatoire très voisin. Soumise à l'action du gaz chlorhydrique sec, elle donne un monochlorhydrate cristallisé, $C^{20}H^{16}HCl$, de pouvoir rotatoire faible.

Poids du produit employé....	$0^{gr},619$
Volume (alcool 2, éther 1)....	$3^{cc},1$
l........................	$0^m,10$
α_D........................	+ 24′

d'où

$[\alpha]_D$........................	+ 2°

Le carbure primitif donne avec l'acide chlorhydrique un monochlorydrate dont le pouvoir rotatoire est plus élevé.

Poids du produit............	$0^{gr},799$
Volume.....................	4^{cc}
l.........................	$0^{m},10$
α_D	$+1°44'$

d'où

$[\alpha]_D$	$+8°40'$

Mes expériences ne me permettent pas d'affirmer que ces différences dans les pouvoirs rotatoires des chlorhydrates, lorsque ceux des carbures sont à peu près identiques, tiennent à la présence d'un peu de camphène; les résultats que j'ai obtenus ne sont pas suffisamment concluants; toutefois l'existence d'un peu de camphène mélangé au carbure térébenthénique donnerait l'explication de ce fait.

Fractions 173-176 *et* 176-180. — Ces fractions sont constituées par un liquide mobile, dont la densité est légèrement inférieure à celle du térébenthène mis en réaction; l'odeur est citronnée et le pouvoir rotatoire plus élevé.

La composition de la fraction 176-180 se rapporte assez exactement à la formule $C^{20}H^{16}$.

	gr
Matière employée.............	0,416
Acide carbonique.............	1,3385
Eau........................	0,432

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{16}$.
C.................	87,7	88,23
H.................	11,5	11,76

La densité de vapeur de ce produit conduit également à la formule $C^{20}H^{16}$.

Matière employée	$0^{gr},082$
H	756^{mm}
h	556^{mm}
T	$196°$
V	93^{cc}

d'où

Dc	4,58
Densité théorique	4,7

Le gaz chlorhydrique sec donne, avec ces fractions, du chlorhydrate de terpilène cristallisé $C^{20}H^{16},2HCl$, fondant de 47° à 48°.

L'acide acétique, agissant à 100° sur le térébenthène américain, a donc transformé partiellement ce corps en un isomère ou terpilène dextrogyre, dont le pouvoir rotatoire est notablement plus élevé que celui du composé générateur.

Les fractions intermédiaires, ayant distillé de 158° à 173°, sont formées par un mélange des deux carbures isomériques $C^{20}H^{16}$, térébenthène et terpilène; la proportion de ce dernier va en augmentant, en même temps que le point d'ébullition du produit considéré s'élève.

La fraction voisine avant 90° ($P = 2^{cm},5$) est constituée par un carbure $C^{20}H^{16}$, auquel se trouve mélangée déjà une certaine proportion de composés oxygénés, d'acétates qui constituent les dernières portions du fractionnement.

Dans les produits suivants, la proportion d'oxygène augmente jusqu'à la fraction 115-120 qui présente assez exactement la composition d'un monoacétate $C^{20}H^{16}C^{4}H^{4}O^{4}$, composition qui reste la même jusqu'à la dernière portion du fractionnement.

Le Tableau suivant donne la composition centésimale qui a été trouvée pour ces divers produits.

Fractions.	Matière employée.	Acide carbonique trouvé.	Eau trouvée.	C pour 100.	H pour 100.	Densités de vapeur.
	gr	gr	gr			
Avant 90°, P = 25 mm.	0,391	1,2395	0,4005	86,4	11,3	5,01
90-95..........	0,3795	1,184	0,388	85,08	11,3	»
95-100..........	0,419	1,260	0,414	82,01	10,9	»
100-105..........	0,4745	1,330	0,440	76,4	10,3	»
105-110..........	0,374	1,0325	0,354	75,2	10,5	»
110-115..........	0,417	1,1505	0,391	75,2	10,4	6,09
115-120..........	0,431	1,170	0,3975	74,03	10,2	6,42
120-125..........	0,416	1,123	0,386	73,6	10,3	6,63
125-130..........	0,4205	1,1325	0,3855	73,4	10,18	6,56
130-140..........	0,408	1,0925	0,3715	73,02	10,11	6,63

Ces résultats montrent que l'acide acétique s'est combiné à une partie de l'essence de térébenthine pour donner des monoacétates de formule $C^{20}H^{16}C^{4}H^{4}O^{4}$.

Monoacétate de terpilène et terpilénol dextrogyres.

Acétate 130-140. — Cet acétate, soumis à l'action du gaz chlorhydrique sec, est décomposé; il se forme de l'acide acétique libre reconnaissable à son odeur, et du chlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}, 2HCl$ qui, après purification, fond vers 48°.

La saponification par la potasse alcoolique dédouble cet acétate en acétate de potasse et en un composé visqueux à la température ordinaire, possédant nettement l'odeur du terpinol de List et distillant autour de 120° sous une pression de $0^{m},03$ de mercure. Il est dextrogyre, et sous une épaisseur de $0^{m},5$, il donne une déviation $\alpha_{D} = +13°$. Ce corps répond à la formule $C^{20}H^{18}O^{2}$, ainsi que le montrent l'analyse élémentaire et la densité de vapeur.

	gr
Matière employée..............	0,362
Acide carbonique..............	1,033
Eau..........................	0,379

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{18}O^{2}$.
C....................	77,82	77,92
H....................	11,63	11,68

Détermination de la densité de vapeur :

Matière employée..............	$0^{gr},067$
H...........................	742^{mm}
h...........................	586^{mm}
T...........................	$196°$
V...........................	$84^{cc},5$

d'où

Dv...........................	4,97
Densité théorique.............	5,3

Le gaz chlorhydrique sec, en agissant sur ce composé, en sépare de l'eau, et donne en même temps du chlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}, 2HCl$. L'acide azotique ordinaire l'attaque avec énergie en donnant des produits résineux.

Amorcé avec un fragment de cristal de terpilénol de la caoutchine, il se prend en une masse cristalline. Cet hydrate $C^{20}H^{18}O^{2}$ est donc bien un terpilénol identique, au pouvoir rotatoire près, aux terpilénols que nous avons décrits M. Bouchardat et moi, et obtenus dans l'action de l'acide acétique sur d'autres carbures $C^{20}H^{16}$. L'acétate qui lui a donné naissance est donc lui-même un *monoacétate de terpilène* ou de *terpilénol dextrogyre*.

Fraction 125-130. — Cette fraction, saponifiée par la potasse alcoolique, donne en abondance du terpilénol identique à celui qu'a donné le produit précédent, et que j'ai pu faire cristalliser. Cependant, dans les premières portions du fractionnement du produit saponifié, il se dépose des cristaux à odeur camphrée, qui ne sont autres qu'un camphénol. Cette fraction était donc formée par un mélange d'acétates différents, donnant par saponification

d'un côté du terpilénol, produit le plus abondant, et de l'autre côté du camphénol en faible proportion.

On a également soumis à la saponification et séparément les portions inférieures du fractionnement jusqu'au produit 100°-105°(P = 2,5) inclusivement. En rectifiant les produits provenant des saponifications, on a obtenu des dépôts de camphénol, en abondance, des acétates 120°-125° et 115°-120°, en beaucoup plus petite quantité des autres produits. En outre, les différents acétates et surtout l'acétate 120°-125° ont donné dans les produits de la saponification du terpilénol qui ne s'est séparé des camphénols qu'après plusieurs rectifications.

Ces différents dépôts de camphénols ont été recueillis à part et mis de côté. Une nouvelle rectification des produits liquides a donné naissance à de nouveaux dépôts, et ainsi de suite plusieurs fois.

On a déterminé le pouvoir rotatoire de chacun de ces dépôts de camphénols recueillis séparément; ils ont été reconnus tous dextrogyres, et les valeurs trouvées sont voisines d'un pouvoir rotatoire

$[\alpha]_D$ .... $+10°$

Je donne ci-dessous les chiffres des déterminations qui ont donné les chiffres extrêmes.

1° Détermination du pouvoir rotatoire du camphénol déposé de la portion 118°-121°(P = 2^{cm},5), provenant des produits de saponification de l'acétate 120°-125°.

Matière employée................	$0^{gr},500$
Volume (alcool).................	$2^{cc},5$
l..............................	$0^{m},05$
α_D..............................	$+1°7'$

d'où

$[\alpha]_D$.......................... $+11°10'$

2° Camphénol provenant de l'acétate 110°-115°.

Matière employée	$0^{gr},500$
Volume	$2^{cc},5$
l	$0^{m},05$
α_D	$+52'$

d'où

$[\alpha]_D$	$+8°40'$

Par ces deux exemples, on voit que les pouvoirs rotatoires des camphénols obtenus des produits à point d'ébullition bas sont plus faibles que les camphénols provenant des acétates distillant plus haut. Dans la série des déterminations que j'ai faites, ce fait a été trouvé constant.

Ces camphénols mélangés, traités par l'acide azotique ordinaire, ont donné un camphre dextrogyre.

Matière employée	$0^{gr},500$
Volume	$2^{cc},5$
l	$0^{m},05$
α_D	$+1°22'$

d'où

$[\alpha]_D$	$+13°40'$

Lorsque les diverses portions liquides, provenant de ces fractionnements séparés, ont été réduites à un faible poids de telle manière que les rectifications en étaient rendues pénibles, on les a mélangées, en réunissant les produits ayant même point d'ébullition.

La distillation fractionnée de ces divers produits mélangés, faite sous une pression de $0^{m},05$ de mercure, a donné encore de nouveaux dépôts de camphénols.

Les fractions bouillant vers 125° dans les conditions indiquées ont donné du camphénol dextrogyre de pouvoir rotatoire voisin de

$[\alpha]_D$	$+10°$

La fraction 116°-119° a laissé déposer au contraire un camphénol lévogyre.

Matière employée...............	$0^{gr},500$
Volume........................	$2^{cc},5$
l............................	$0^{m},05$
α_D............................	$-16'$

d'où

$[\alpha]_D$.........................	$-2°40'$.

Selon toute probabilité, ce camphénol lévogyre correspond aux acétates également lévogyres qui se rencontrent en abondance dans les fractions lévogyres 105°-110° et 110°-115°, provenant de l'action de l'acide acétique sur le térébenthène américain.

Je ferai remarquer que les produits lévogyres, soit acétates, soit camphénols, obtenus dans ces diverses réactions, paraissent avoir des points d'ébullition inférieurs à ceux des produits dextrogyres.

En résumé, l'action de l'acide acétique à 100° sur le térébenthène américain est en tous points identique à l'action de l'acide acétique sur le térébenthène français.

CHAPITRE IV.

ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE CRISTALLISABLE SUR LES CAMPHÈNES.

L'acide formique qui a servi dans les opérations suivantes était de l'acide anhydre cristallisable, préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré sec sur le formiate de plomb.

Si l'on prend du camphène et qu'on le mette en présence d'acide formique cristallisable, on voit le carbure se liquéfier en quelques instants. Les deux produits restent en présence, séparés en deux couches distinctes, au moins pendant un certain temps.

Si l'on opère, au contraire, en ajoutant petit à petit l'acide formique, le camphène se liquéfie même avec une faible proportion d'acide et, en outre, on voit, en aidant l'action par une agitation fréquente, les deux corps don-

ner avec le temps un mélange parfaitement homogène. Pour une deuxième affusion d'acide, les phénomènes se passent comme pour la première, et de même pour les affusions successives. On peut ainsi ajouter une quantité quelconque d'acide formique qui se mélangera d'autant plus vite que la proportion déjà ajoutée sera plus grande.

§ I. — Formiate de camphène inactif.

Pour étudier en détail les réactions qui se passent dans ces circonstances, j'ai opéré de la manière suivante : j'ai pris du camphène inactif provenant de l'action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine française, et j'ai fait agir sur lui la moitié de son poids d'acide formique en prenant les précautions indiquées ci-dessus. Douze jours, pendant lesquels on a agité fréquemment le flacon contenant les corps en présence, ont été nécessaires pour arriver à avoir un mélange parfaitement homogène après addition de la totalité de l'acide. Le produit a été abandonné à l'abri de l'air, dans un vase fermé, pendant un mois à la température ambiante.

On traite ensuite par l'eau, et la couche huileuse surnageante est soumise au fractionnement.

A la distillation, la presque totalité du produit passe vers 220°; avant 210°, on ne recueille que peu de chose, à peu près le sixième du carbure mis en réaction.

La première portion distille autour de 160°; elle est solide à la température ordinaire et constituée par du camphène conservant ses propriétés premières; il n'a pas été modifié dans la réaction; son poids équivaut environ au dixième du carbure employé.

La plus abondante de toutes les portions du fractionnement bout de 218° à 221°, vers 220° pour la majeure partie, en se décomposant légèrement et donnant naissance à de l'acide formique. Elle est constituée par un li-

quide mobile, moins cependant que l'essence de térébenthine. Il possède une odeur agréable, quoique un peu piquante, et se volatilise assez facilement à l'air. Comme le camphène qui a servi à sa préparation, il n'a pas d'action sur la lumière polarisée. Il est plus dense que l'eau; la détermination de sa densité à 0° a donné les résultats suivants :

Poids du produit à 0°	$2^{gr},912$
Poids de l'eau à 0°	$2^{gr},853$

d'où l'on déduit

D_0	1,0206

Soumis à l'aide du chlorure de méthyle à une température de 50° au-dessous de 0°, il devient visqueux sans montrer des traces de cristallisation.

La composition élémentaire de ce corps se rapporte à la formule $C^{20}H^{16}C^{2}H^{2}O^{4}$.

	I.	II.
	gr	gr
Matière employée	0,349	0,398
Acide carbonique	0,927	1,053
Eau	0,310	0,353

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé		Calculé pour
	I.	II.	$C^{20}H^{16}C^{2}H^{2}O^{4}$.
C	72,44	72,15	72,52
H	9,86	9,85	9,89

La densité de vapeur se rapporte également à la formule $C^{20}H^{16}C^{2}H^{2}O^{4}$.

Matière employée	$0^{gr},092$
H	769^{mm}
h	586^{mm}
T	196°
V	$84^{cc},5$

d'où

D_ρ	6,21
Densité théorique	6,3

L'acide formique s'est donc combiné à la température du laboratoire au camphène, pour donner un monoformiate de camphène $C^{20}H^{16}C^2H^2O^4$. En outre, ce corps est le seul produit nouveau formé dans la réaction; au delà de 221° il ne reste plus rien dans le ballon de distillation.

L'acide chlorhydrique gazeux sec est sans action à froid sur ce formiate; l'acide azotique ordinaire l'attaque assez énergiquement, en donnant du camphre inactif sur la lumière polarisée.

La potasse alcoolique à 100° le saponifie; on obtient du formiate de potasse et un corps solide à odeur camphrée rappelant assez nettement l'odeur du moisi. La composition élémentaire de ce dernier corps se rapporte à la formule $C^{20}H^{18}O^2$.

	gr
Matière employée	0,343
Acide carbonique	0,971
Eau	0,370

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{18}O^2$.
C	77,20	77,92
H	12,30	11,68

Il possède toutes les propriétés du bornéol naturel, à l'exception du pouvoir rotatoire, qui est nul; l'éther qui lui a donné naissance est donc bien un monoformiate de camphénol particulier.

§ II. — Formiates de camphène actifs.

J'ai également fait agir l'acide formique, à la température du laboratoire et à 100°, sur un camphène lévogyre de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -80°37'$.

L'action à froid a été faite dans les mêmes conditions qu'avec le camphène inactif; toutefois les produits mélangés ont été laissés en contact plus longtemps, pendant deux mois. On a observé la déviation polarimétrique du mélange dès qu'il a été homogène, et ensuite à plusieurs reprises pendant les deux mois de contact. Le Tableau suivant donne les résultats obtenus dans ces différentes observations :

Observations.	Temps écoulés depuis la première observation.	Déviations polarimétriques α_D, pour $l = 0^m,05$.
	j	° ′
1re	0	— 4. 8
2e	7	— 2.10
3e	28	+ 16
4e	42	+ 1.24
5e	60	+ 3

Pendant qu'on fait le mélange, il se produit une action ayant pour effet de diminuer considérablement la valeur du pouvoir rotatoire du camphène mis en réaction; cette action se continue ensuite pour donner en soixante jours une variation totale de 7°8′, pour une épaisseur de $0^m,05$ dans la déviation polarimétrique du mélange, qui, de lévogyre, devient dextrogyre.

Le soixantième jour on a mis fin à l'expérience en précipitant par l'eau et en terminant comme précédemment.

Pour faire agir l'acide formique sur le camphène lévogyre à la température de 100°, on a enfermé en tube

scellé une certaine quantité de camphène avec la moité de son poids d'acide; par l'agitation, le carbure s'est liquéfié, sans que les produits se soient mélangés. On n'a pas constaté d'élévation de température sensible à la main. Le tube a été placé dans un bain-marie à 100°; une nouvelle agitation, quelques minutes après, donne un mélange homogène qui ne se sépare plus par le refroidissement. Les produits ont été laissés au bain-marie dix-huit heures; après refroidissement, la déviation polarimétrique du mélange était, pour une épaisseur de $0^m,05$, $\alpha_D = +1°,22'$.

Le mélange est traité par l'eau, et l'opération terminée comme il a été dit précédemment. Dans ces deux dernières expériences, le fractionnement des portions à point d'ébullition élevé a été fait dans le vide, pour éviter la décomposition partielle des formiates par la distillation à la pression normale.

Dans les deux cas, la réaction a été absolument la même que celle que l'on a obtenue avec le camphène inactif; les fractionnements ont fourni des portions abondantes passant à la distillation vers 125° sous une pression de $0^m,04$ de mercure; les premières portions étaient constituées par du camphène solide à la température ordinaire, et les fractions intermédiaires étaient à peu près nulles.

Les formiates obtenus ont été saponifiés par la potasse alcoolique pour avoir les camphénols correspondants; avec ces derniers, par oxydation à l'aide de l'acide azotique, on a préparé les camphres correspondants.

Le Tableau suivant résume quelques-unes des propriétés physiques des corps obtenus dans ces opérations.

	Action de l'acide formique sur le camphène lévogyre	
	à froid.	à 100°.
Pouvoir rotatoire du camphène primitif $[\alpha]_D$.	−80°.37′	−80°.37
Pouvoir rotatoire du monochlorhydrate du camphène primitif $[\alpha]_D$	+25.19	+25.19
Pouvoir rotatoire du camphène non combiné $[\alpha]_D$	−17.33	0
Pouvoir rotatoire du chlorhydrate du camphène non combiné $[\alpha]_D$	+ 7.12	+ 1.51
Densités à 0° des formiates obtenus	1,0276	1,0262
Pouvoirs rotatoires des formiates formés $[\alpha]_D$.	+10.3	+ 3.3
— — camphénols formés $[\alpha]_D$.	+ 6.54	+ 4.3
— — camphres formés $[\alpha]_D$.	− 9.3	− 3.39

Les chiffres inscrits dans ce Tableau montrent que les densités des deux formiates actifs sont supérieures à celle du formiate que j'ai obtenu avec le camphène inactif. Cette différence provient de ce que ce dernier produit n'était pas parfaitement pur, la distillation à la pression normale l'avait altéré.

En outre, on voit que les pouvoirs rotatoires des camphènes non combinés ont été fortement diminués, même jusqu'à l'annulation, dans l'action à 100°. Il en est de même pour les pouvoirs rotatoires des chlorhydrates de ces camphènes.

Les formiates obtenus sont dextrogyres, les camphénols également; mais les camphres, au contraire, redeviennent lévogyres, c'est-à-dire reprennent le signe du carbure générateur.

Je rappellerai que MM. Berthelot et Riban ont montré que les chlorhydrates de camphène ont un pouvoir rotatoire de signe contraire de celui du carbure générateur. J'ai montré plus haut que l'acide acétique agissant sur un camphène lévogyre donne un mono-acétate dextrogyre, dont les dérivés possèdent, au point de vue du pouvoir rotatoire, une analogie complète avec ceux des formiates.

Nous avons également obtenu, M. Bouchardat et moi [1], dans la préparation du camphène actif lévogyre, par l'action de l'acétate de potasse sur le monochlorhydrate de térébenthène français, en présence de l'alcool, une certaine quantité d'éthylate de camphène dextrogyre. Ce dernier, par oxydation avec l'acide azotique ordinaire, donne un camphre lévogyre.

Il semble y avoir là un fait général, à savoir que les éthers dérivés des camphènes actifs possèdent un pouvoir rotatoire de signe inverse de celui du camphène qui leur a donné naissance.

Les faibles pouvoirs rotatoires des formiates obtenus soit à froid, soit à 100°, également ceux des camphénols, ceux des camphènes non combinés, et surtout ceux des camphres, indiquent que dans les réactions, à côté des produits actifs, il s'est fait une notable proportion de corps inactifs véritables, n'ayant pas d'action sur la lumière polarisée.

La combinaison de l'acide formique avec le camphène se fait avec une telle facilité, que cette action peut être utilisée pour la transformation des camphènes en camphénols et en camphres; le rendement en camphre est bien supérieur à celui que l'on obtient dans l'oxydation directe du carbure par l'acide chromique. Dans ce dernier cas, la réaction est complexe; ainsi que je l'ai vérifié, elle donne naissance à des produits secondaires plus abondants que le camphre lui-même.

CHAPITRE V.

ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE CRISTALLISABLE SUR LE CITRÈNE.

L'action de l'acide formique sur le citrène a été étudiée en opérant dans des conditions diverses, à la température ordinaire et à 100°.

---

[1] *Bulletin de la Société chimique*, t. XLVII, p. 488.

Le carbure avec lequel j'ai opéré provenait d'une essence de citron plusieurs fois rectifiée ; il passait à la distillation de 175° à 178° et possédait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +93°$.

§ I. — Action à froid.

Pour faire agir l'acide formique à froid, on a pris une certaine quantité de carbure et la moitié de son poids d'acide. Ce dernier produit, au début, est versé dans le citrène par petites fractions. Une agitation fréquente pendant quelques jours ne donne pas un mélange homogène ; l'acide se sépare toujours et vient faire dans le fond du flacon une couche distincte, quoique la quantité d'acide jusque-là ajoutée soit minime. Au bout de dix jours, on met en présence le carbure et la totalité de l'acide. L'agitation énergique du flacon contenant les produits ne provoque pas d'élévation de température sensible à la main. La préparation est laissée à la température du laboratoire pendant trois mois, en agitant fréquemment, pour favoriser autant que possible le contact du carbure et de l'acide.

Après ce temps, les liquides sont toujours séparés en deux couches : l'une inférieure, formée par l'acide formique, est assez fortement colorée en brun, l'autre est constituée par un liquide devenu visqueux.

Dans l'intervalle des trois mois, on a observé de temps en temps la déviation polarimétrique de la couche supérieure. On a constaté que cette déviation allait en diminuant assez rapidement au début, plus lentement ensuite, pour devenir finalement à peu près nulle.

Le produit a été traité par l'eau, et on procède au fractionnement.

Après une série de rectifications, le produit est nettement séparé en deux fractions. La première passe à la distillation avant 180°, vers 178° pour la majeure partie ;

elle représente en poids le douzième du carbure employé. Elle possède une odeur agréable, citronnée, et n'a plus d'action sur la lumière polarisée. La détermination de la densité à 0° a donné les résultats suivants :

Poids du produit à 0°	1gr,821
Poids de l'eau à 0°	2gr,098

d'où

D_0	0,8679

La densité de vapeur déterminée avec l'appareil d'Hofmann dans la vapeur de toluidine a donné les résultats suivants :

Poids de la matière employée....	0gr,072
H	757mm
h	569mm
T	196°
V	89cc,5

d'où

Densité théorique	Pour $C^{20}H^{16}$ ..	4,7
	Pour $C^{20}H^{14}$ ..	4,63
D_v		4,61

Le gaz chlorhydrique sec est à peu près sans action sur ce corps ; au contraire, l'acide sulfurique se combine avec lui, et, après saturation par la baryte, on obtient le sulfocyménate de baryte caractérisant bien le cymène. Cette fraction est donc formée par du cymène à peu près pur.

Diterpilène. — La seconde portion importante du fractionnement passe à la distillation, sous une pression de 4cm de mercure, de 208° à 215° ; pour la plus grande partie, de 210° à 212° ; elle représente, en poids, environ les deux tiers du carbure employé.

Elle est constituée par un corps épais, visqueux, légèrement coloré en jaune. Ce corps n'a pas d'action sur la lumière polarisée. La densité du produit a été déterminée à 0° ; on a obtenu les résultats suivants :

Poids du produit à 0°	$2^{gr},683$
Poids de l'eau à 0°	$2^{gr},853$

d'où

D_0	0,9404

Sa composition centésimale répond à la formule $n(C^{20}H^{16})$.

	I.	II.
	gr	gr
Matière employée	0,332	0,249
Acide carbonique	1,060	0,800
Eau	0,341	0,258

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$n(C^{20}H^{16})$.
C	87,07	87,62	88,23
H	11,41	11,51	11,76

La densité de vapeur a été déterminée avec l'appareil de Meyer dans la vapeur de mercure.

Matière employée	$0^{gr},104$
H	746^{mm}
T	350°
Volume du gaz dégagé	$16^{cc},1$
Température du gaz	14°

d'où

D_v	11,5

Ce résultat $D_v = 11,5$ est notablement plus élevé que le nombre 9,4 que demande la formule $C^{40}H^{32}$. L'examen de l'appareil refroidi donne l'explication de cette divergence : on voit, sur les parois de l'ampoule qui a servi à introduire le produit, des dépôts solides, d'aspect résineux. À la température de 350°, le carbure $C^{40}H^{32}$ se polymérise pour donner des produits plus condensés.

Le nouveau corps formé dans l'action à froid de l'acide

formique sur le citrène est donc un polymère de ce dernier, répondant à une condensation double et ayant par conséquent pour formule $C^{40}H^{32}$.

Ce carbure, laissé au contact de l'air, en absorbe rapidement l'oxygène en se résinifiant. Si, dans une solution éthérée de ce corps, on fait passer un courant de gaz chlorhydrique, il se forme un composé qui, après évaporation de l'éther à l'aide d'une douce chaleur, est plus visqueux que le carbure lui-même. La chaleur le liquéfie en lui faisant perdre de l'acide chlorhydrique.

Le dosage de chlore a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Matière employée.....	0gr,598	0gr,559
Chlorure d'argent.....	0gr,253	0gr,230

ce qui répond à une teneur en centièmes

	I.	II.	Calculé pour $C^{40}H^{32}HCl$.
Cl..................	10,4	10,1	11,5

Si l'on tient compte des difficultés que l'on rencontre dans l'étude de ces corps, ces résultats permettent d'assigner à ce chlorhydrate la formule $C^{40}H^{32}HCl$.

Les portions intermédiaires du fractionnement sont très faibles en poids, et représentent à peine le vingtième du carbure employé.

Au delà de 225° dans le vide, il reste dans le ballon qui a servi à la distillation un résidu faible, mais pas absolument négligeable, d'aspect résineux, soluble dans l'éther et dont on n'a pas fait l'examen.

En résumé, l'action de l'acide formique à froid sur le citrène, terpilène dextrogyre, est simple, elle se borne à une polymérisation ; la combinaison des deux corps en présence est très faible, sinon nulle.

§ II. — Action à 100°.

L'action de l'acide formique sur le citrène à 100° a été faite en chauffant les produits en vase scellé pendant dix-huit heures.

Les produits de la réaction sont identiques à ceux de l'action précédente, c'est-à-dire formés par un peu de cymène qui préexistait dans le citrène, et par du diterpilène inactif. Toutes les propriétés de ce corps sont les mêmes que celles du composé obtenu à froid.

Ce diterpilène me paraît être identique au colophène que MM. Deville (1) et Riban (2) ont obtenu dans la préparation du térébène. Les points d'ébullition et les densités sont les mêmes ; le chlorhydrate préparé par M. Riban ne renferme, il est vrai, que moitié moins de chlore que celui que j'ai eu, mais ce chlorhydrate est très instable même à basse température, et il me semble que le mode opératoire employé par cet expérimentateur a dû déterminer une perte en acide chlorhydrique.

En outre, nous avons établi, M. Bouchardat (3) et moi, que dans l'action de l'acide sulfurique sur le térébenthène il se forme de fortes proportions de terpilène, dont la présence explique celle de son polymère. Aussi je propose de désigner ce carbure $C^{40}H^{32}$ sous le nom de *diterpilène,* qui rappelle sa formation avec un carbure terpilénique.

CHAPITRE VI.

ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE CRISTALLISABLE SUR LES TÉRÉBENTHÈNES.

1° *Action sur l'essence française.* — Le térébenthène $C^{20}H^{16}$ employé dans les expériences suivantes provenait d'une essence de térébenthine française plusieurs fois

---

(1) Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXV, p. 66.
(2) Riban, *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. VI, p. 40.
(3) Bouchardat et Lafont, *Comptes rendus*, t. CV, p. 1177.

rectifiée; il passait à la distillation de 155° à 158°; il possédait un pouvoir rotatoire

$[\alpha]_D$ .... — 39° 50′

La manière d'agir de l'acide formique sur l'essence de térébenthine est différente suivant le mode opératoire employé; elle est également différente de l'action de l'acide acétique sur ce carbure.

Si, par exemple, on met en présence les deux corps dans la proportion de 1 partie en poids du premier pour 2 du second, par l'agitation, les liquides ne se mélangent pas : il se produit immédiatement une réaction assez énergique, qu'atteste un vif dégagement de chaleur.

Si, au contraire, on verse de petites quantités d'acide dans une grande masse d'essence, on ne constate pas d'élévation de température sensible à la main; en outre, on voit l'acide, formant immédiatement après l'affusion une couche distincte, se dissoudre dans le carbure, et l'on obtient finalement un liquide homogène. On peut, en opérant avec précaution, en ajoutant l'acide formique petit à petit, faire absorber à l'essence de térébenthine la moitié de son poids d'acide, sans que le mélange une fois formé se sépare dans la suite.

§ I. — Action à froid.

Pour faire la première expérience, j'ai pris 1375gr d'essence et 700gr d'acide formique. Dix jours furent nécessaires pour obtenir, après addition de la totalité de l'acide, un liquide parfaitement mélangé qui avait pris une très légère teinte ambrée.

A ce moment-là, l'observation de la déviation polarimétrique du mélange donne, pour une épaisseur de 5cm, $\alpha_D = -19°30'$, tandis que, dans les mêmes conditions, le térébenthène primitif ne donnait qu'une déviation

$\alpha_D = -16°56'$. La réaction est donc accompagnée d'une augmentation notable du pouvoir rotatoire du mélange, d'autant plus sensible qu'il faut tenir compte de la dilution du corps actif.

Le mélange fut laissé pendant dix-sept jours à la température du laboratoire en vase fermé. Pendant ce temps, on observa plusieurs fois la déviation polarimétrique du produit. Le Tableau suivant résume les résultats obtenus :

Observations.	Temps écoulés depuis la 1re observation.	Déviations α_D pour 5cm d'épaisseur.
1re.........	0 point de départ	— 19°.30'
2e.........	24h	— 20.10
3e.........	3 jours	— 20.32
4e.........	7 »	— 21.12
5e.........	11 »	— 21.32
6e.........	17 »	— 21.42

Le dix-septième jour, le liquide est traité par l'eau, la couche huileuse surnageante est lavée à plusieurs reprises et enfin séchée sur du carbonate de potasse. Son poids est alors de 1675gr, ce qui correspond à une fixation de 300gr environ d'acide formique.

Le produit a été ensuite soumis à la distillation fractionnée.

J'ai déterminé le poids, la densité et le pouvoir rotatoire de chacune des fractions; le Tableau suivant renferme ces différentes indications :

Désignation des fractions.	Poids.	Densités à 0°.	Pouvoirs rotatoires $[\alpha]_D$.
Avant 155........	4gr	0°,9180	— 31°,11'
155-158..........	184	0,8761	— 41.32
158-161..........	34	0,8908	— 40. 6
161-164..........	21	0,8913	— 39.29

Désignation des fractions.			Pouvoirs rotatoires $[\alpha]_D$.
	gr	0	° ′
164-167..........	16	0,8990	— 38.33
167-170..........	12	0,9098	— 35.54
170-173..........	7	0,9151	— 35. 6
173-176..........	17	0,8955	— 32. 0
176-180..........	19	0,8741	— 27. 0
Avant 95, P = 4..	26	0,8878	— 15.47
95-98..........	18	0,8888	— 9. 0
98-101..........	11	0,9029	— 4.25
101-104..........	8	0,9161	— 1,53
104-107..........	14	0,9256	— 7.55
107-110..........	15	0,9428	— 8.12
110-113..........	6	0,9561	— 6.41
113-116..........	6	0,9690	— 5.30
116-120..........	10	0,9685	— 8. 0
120-123..........	6	1,0000	— 5.20
123-126..........	18	0,9976	— 22. 3
126-129..........	26	1,0036	— 27.22
129-132..........	34	1,0012	— 46.52
132-135..........	185	0,9991	— 59.31
135-138..........	804	0,9986	— 69.25
138-145..........	20	1,0056	— 59.39
145-150..........	6	»	»
150-160..........	1 env.	»	»
160-170..........	2	»	»
170-180..........	8	1,0362	— 7.28
180-190..........	2	»	»
190-205..........	3	»	»
205-215..........	12	0,9446	— 14.15
215-220..........	2	»	»

J'étudierai plus spécialement les portions correspondant à des corps définis.

Fraction 155°-158°. — Elle est constituée par un corps mobile, possédant nettement l'odeur de l'essence de térébenthine. Sa densité à 0°, 0,8761, est celle du térébenthène primitif ; son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -41°32'$ est un peu plus élevé. Elle répond exactement à la formule

$C^{20}H^{16}$. L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée	0,365
Acide carbonique..................	1,179
Eau..............................	0,380

ce qui donne, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{16}$.
C....................	88,09	88,23
H....................	11,56	11,76

La densité de vapeur se rapporte à la formule $C^{20}H^{16}$.

Matière employée	$0^{gr},090$
H..............................	765^{mm}
h..............................	553^{mm}
T..............................	196°
V..............................	94^{cc}

d'où

D_v..........................	4,71
Densité théorique	4,70

Le gaz chlorhydrique sec agit sur ce corps en donnant au monochlorhydrate cristallisé $C^{20}H^{17}Cl$ de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -22^{o}40'$.

Poids du produit................	$0^{gr},860$
Volume (alcool 2, éther 1)......	$4^{cc},5$
l............................	$0^{m},10$
α_D.....................	$-4^{o},20'$

d'où

$[\alpha]_D$...................	$-22^{o},40'$

tandis que le térébenthène primitif donne, dans les mêmes conditions, un monochlorhydrate dont le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = -28^{o}37'$.

Cette fraction est donc formée par un carbure $C^{20}H^{16}$, présentant toutes les propriétés du térébenthène primitif,

à l'exception du pouvoir rotatoire qui est légèrement augmenté.

Fraction 176°-180°. — Le liquide qui forme cette fraction est mobile; il possède une odeur rappelant nettement celle du citrène. Sa densité est très voisine de celle de ce carbure et égale à 0,8741 à 0°; le point d'ébullition se confond avec celui des terpilènes. L'analyse élémentaire donne des résultats qui se rapportent à la formule $C^{20}H^{16}$.

	gr
Matière employée	0,414
Acide carbonique	1,332
Eau	0,432

ce qui correspond en centièmes à

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{16}$.
C	87,74	88,23
H	11,62	11,76

La densité de vapeur s'accorde avec la formule $C^{20}H^{16}$.

Matière employée	$0^{gr},061$
H	767^{mm}
h	613^{mm}
T	196°
V	84^{cc}

d'où

D_{φ}	4,61
Densité théorique	4,7

Le gaz chlorhydrique sec est absorbé par cette fraction, mais on n'obtient qu'un produit liquide ne se solidifiant pas dans un mélange réfrigérant. La distillation fractionnée sépare ce produit en deux fractions : la première, bouillant de 176° à 179°, constituée par du cymène, dont le poids représente environ la moitié du produit traité par l'acide chlorhydrique ; la deuxième, distillant sous une

pression de $0^m,02$ de mercure, autour de 120°, est constituée par du chlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16},2HCl$ sans action sur la lumière polarisée, se prenant par le refroidissement en une masse de cristaux fondant vers 48°.

Dans cette expérience, dans l'action de l'acide formique sur le térébenthène français à froid, il y a donc eu transformation moléculaire d'une certaine quantité du carbure térébenthénique en un isomère, formation d'un terpilène lévogyre dont le pouvoir rotatoire est voisin de

$$[\alpha]_D \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -54^\circ$$

si l'on tient compte de la proportion notable de cymène auquel il est mélangé.

Les produits constituant les fractions ayant distillé de 158° à 176° ne sont que des mélanges en proportions variables des deux carbures térébenthénique et terpilénique avec un peu de cymène pour les dernières portions.

La fraction distillant sous une pression de $0^m,04$ de mercure, avant 95°, est également constituée pour la majeure partie par un mélange de carbures, le cymène et le terpilène, auxquels s'ajoute une faible proportion d'un composé oxygéné, comme le montre l'analyse élémentaire de ce produit :

	gr
Matière employée	0,428
Acide carbonique	1,353
Eau	0,4405

ce qui donne en centièmes

C	86,21
H	11,43

Jusque-là l'action de l'acide formique sur le térébenthène semble identique à celle de l'acide acétique.

Monoformiate de terpilène lévogyre.

Fraction 135°-138° (P = 4). — Cette fraction est de beaucoup la plus importante et par son poids, et par l'intérêt que présente le corps qui la compose.

Elle est constituée par un liquide assez mobile, moins cependant que l'essence de térébenthine, possédant une odeur qui ne rappelle que de loin celle du térébenthène. Il se décompose rapidement par la distillation à la pression normale, en donnant des produits acides rougissant énergiquement le tournesol bleu. La densité de ce composé à 0° est très voisine de celle de l'eau :

Poids du produit à 0°	10gr,610
Poids de l'eau à 0°	10gr,624

d'où

D_0	0,9986

Il possède un pouvoir rotatoire lévogyre

$[\alpha]_D$	$-69°25'$

beaucoup plus élevé que celui du térébenthène qui a servi dans cette réaction. L'analyse élémentaire se rapporte exactement à la formule $C^{20}H^{16}C^2H^2O^4$.

	gr
Matière employée	0,425
Acide carbonique	1,1335
Eau	0,373

ce qui donne en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{16}C^2H^2O^4$.
C	72,73	72,52
H	9,75	9,89

La densité de vapeur s'accorde avec la formule

$$C^{20}H^{16}C^2H^2O^4.$$

Matière employée	$0^{gr},121$
H	762^{mm}
h	560^{mm}
T	196°
V	100^{cc}

d'où

D_v	5,92
Densité théorique	6,3

Cette fraction est donc constituée par un monoformiate de formule $C^{20}H^{16}C^2H^2O^4$.

Le gaz chlorhydrique sec décompose ce monoformiate, en donnant de l'acide formique et du chlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}$, 2HCl qui se prend en une masse cristalline. Ces cristaux après purification fondent à 48°.

L'acide azotique ordinaire réagit brusquement sur ce composé, et si l'action est faite sur une trop grande quantité de matière, elle peut être dangereuse; on n'obtient que des produits résineux.

Chauffé à 100° pendant dix heures, avec la moitié de son poids de potasse caustique en présence de l'alcool, ce formiate se décompose, en donnant du formiate de potasse et un corps liquide à la température ordinaire, mais très visqueux, et possédant nettement l'odeur du terpinol de List, ou plutôt du terpol. Ce composé passe à la distillation vers 132° sous une pression de $0^m,05$ de mercure. Sa densité a été déterminée à 0°.

Poids du produit à 0°	$2^{gr},720$
Poids de l'eau à 0°	$2^{gr},853$

d'où

D_0	0,9533

Son pouvoir rotatoire à l'état liquide est

$[\alpha]_D$	-80°

L'analyse élémentaire et la densité de vapeur assignent à ce corps la formule $C^{20}H^{16}H^2O^2$.

Matière employée	0,337 gr
Acide carbonique	0,956
Eau	0,355

ce qui donne en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{18}O^{2}$.
C	77,3	77,92
H	11,73	11,69

Détermination de la densité de vapeur à l'aide de l'appareil d'Hofmann.

Matière employée	$0^{gr},089$
H	741^{mm}
h	550^{mm}
T	196°
V	$94^{cc},5$

d'où

D_v	4,87
Densité théorique	5,3

Le gaz chlorhydrique sec décompose cet hydrate avec séparation d'eau et formation de chlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}, 2HCl$, qui n'a pas d'action sur la lumière polarisée et fond à 48°.

L'acide azotique ordinaire réagit sur ce corps avec énergie, pour donner des produits résineux.

Cet hydrate visqueux, placé dans un mélange réfrigérant (sel marin et glace), se prend en une masse solide et transparente, mais n'ayant nullement l'aspect cristallin; par le réchauffement, il se transforme en une masse opaque de cristaux fondant facilement vers 32°.

Ce corps présente tous les caractères des terpilénols que nous avons obtenus, M. Bouchardat et moi, dans l'action de l'acide acétique sur la caoutchine et sur le térébenthène français; il me paraît identique avec l'hydrate obtenu à l'aide de ce dernier carbure. Le formiate qui lui donne naissance est par conséquent un *monoformiate de terpilénol* ou *de terpilène*.

Cette formation de formiate de terpilène, en partant d'un térébenthène, est d'autant plus remarquable, que ce composé ne se produit pas dans l'action de l'acide formique sur un terpilène; dans ce dernier cas, le carbure est transformé avec le temps intégralement en polymères.

Les portions 132°-135° et 138°-145° (P = 4) du fractionnement sont constituées par du monoformiate de terpilène à peu près pur, comme l'indiquent à la fois et la composition élémentaire et la saponification par la potasse alcoolique qui donne du formiate de potasse et du terpilénol cristallisant facilement.

Les fractions intermédiaires, c'est-à-dire celles qui distillent à partir de 95° dans le vide, jusqu'à 132°, sont faibles et leur poids total ne représente guère que le dixième du térébenthène mis en réaction. Elles sont constituées par des mélanges de carbures (cymène et terpilène) et de corps oxygénés (formiates). Le Tableau suivant renferme les résultats qu'a donnés l'analyse élémentaire de ces différentes fractions.

Fractions.	Poids de matière employée.	Acide carbonique trouvé.	Eau trouvée.	C pour 100.	H pour 100.
° °	gr	gr	gr		
95- 98, P = 4..	0,271	0,846	0,264	85,13	10,82
98-101........	0,297	0,914	0,293	83,93	10,96
101-104........	0,315	0,934	0,295	80,86	10,40
104-107........	0,300	0,885	0,276	80,43	10,59
107-110........	0,328	0,948	0,311	78,82	10,53
110-113........	0,307	0,864	0,285	76,75	10,31
113-116........	0,327	0,912	0,298	76,06	10,11
116-120........	0,413	1,160	0,375	76,60	10,08
120-123........	0,314	0,860	0,290	74,60	10,26
123-126........	0,386	0,992	0,339	70,08	9,75(¹)
126-129........	0,333	0,890	0,301	72,88	10,04
129-132........	0,3635	0,974	0,3285	73,07	10,04
132-135........	0,316	0,839	0,282	72,41	9,91
138-145........	0,529	1,505	0,5055	72,13	9,87

(¹) Cette fraction était souillée par un peu d'acide formique libre.

Ces divers produits ont été saponifiés par la potasse alcoolique; ceux dont le point d'ébullition était supérieur à 123° sous une pression de $0^m,04$ de mercure ont tous donné du terpilénol cristallisé, après rectification du produit saponifié.

Les fractions voisines de 120° possédaient après l'action de la potasse alcoolique une légère odeur camphrée que n'a pas le terpilénol absolument pur, et cependant elles ne laissaient pas de déposer des cristaux de bornéol. Pour mettre ce dernier corps en évidence, j'ai eu recours à l'action de l'acide azotique ordinaire, qui donne avec les camphénols des camphres, et avec les terpilénols des produits résineux.

J'ai pu ainsi isoler des traces de matière possédant les caractères physiques extérieurs du camphre, aspect, odeur, mollesse, mais en si petite quantité qu'il ne m'a pas été possible de l'étudier complètement.

Ces faits montrent que, dans l'action de l'acide formique sur le térébenthène français, il s'est formé une minime proportion de formiate donnant du bornéol par saponification, mais cette formation n'est nullement comparable à celle du formiate de terpilène, qui est le produit principal de la réaction.

Dans les produits du fractionnement dont le point d'ébullition est supérieur à 150° sous une pression de $0^m,04$ de mercure, deux fractious encore présentent un certain intérêt, non par leur poids, mais par la nature des corps qui les composent,

Fraction de 170° à 180°. — La première, distillant de 170 à 180°, est formée par un liquide épais, visqueux, à odeur piquante. Sa densité est plus élevée que celle de l'eau et est égale à 1,0362 à 0°. Elle se décompose partiellement à la distillation dans le vide, en donnant des produits acides.

L'analyse élémentaire de ce produit n'a pas donné des résultats s'accordant avec une formule déterminée.

	I.	II.
	gr	gr
Matière employée....	0,394	0,490
Acide carbonique....	1,005	1,244
Eau................	0,331	0,419

ce qui répond en centièmes à

	I.	II.
C..................	69,56	69,23
H..................	9,33	9,50

Il m'a été impossible de déterminer la densité de vapeur de cette fraction, même approximativement, à cause de sa facile décomposition.

La potasse alcoolique à 100° en tube scellé dédouble ce produit en formiate de potasse et terpine $C^{20}H^{20}O^4H^2O^2$.

L'acide formique a été caractérisé par sa transformation en formiate de baryte.

Produit employé....................	$0^{gr},551$
$BaSO^4$ trouvé....................	$0^{gr},565$

d'où

	Trouvé.	Calculé pour C^2HBaO^4.
Ba pour 100..........	60,32	60,3

La terpine, de son côté, a été caractérisée par son point de fusion, qui a été trouvé voisin de 105°, par sa transformation en terpine anhydre et par la mesure de quelques angles.

Les mesures que j'ai faites se rapprochent sensiblement des valeurs qui ont été données par divers observateurs.

	Valeurs trouvées.	Angles donnés par M. G. Bouchardat (1).
$m:m$......	102°,52′	102°,4′
$m:b^{\frac{1}{2}}$.....	127°,46′ et 127°,48′	127°,38′
$b:e^1$......	151°,52′ et 151°,58′	151°,46′

(1) Bouchardat, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 363; année 1879.

Cette fraction 170°-180° contenait donc un éther formique de la terpine, mélangé soit au produit précédent, le monoformiate de terpilène, soit au produit constituant la fraction suivante, dont nous allons nous occuper. Cet éther s'est formé, selon toute probabilité, par fixation de deux molécules d'acide sur une de terpilène et il a alors la formule suivante :

$$C^{20}H^{16}(C^2H^2O^4)(C^2H^2O^4).$$

La décomposition par la distillation de l'éther formé, ne m'a pas permis de l'obtenir à l'état de pureté, et la composition élémentaire ne donne pas des indications suffisantes pour déterminer quelle est la formule du corps obtenu. En tout cas, l'action de la potasse alcoolique donne des résultats certains qui permettent d'affirmer la formation d'un éther mono ou diformique de la terpine.

Fraction +205°-215°. — La dernière portion du fractionnement passe à la distillation sous une pression de $0^m,04$ de mercure de 205° à 215°, sans éprouver d'altération sensible.

Elle est constituée par un liquide épais, légèrement coloré en jaune. Son odeur est celle du diterpilène obtenu dans l'action de l'acide formique sur le citrène; elle possède un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -14°,15'$.

Sa densité a été déterminée à 0° :

	Poids du produit à 0°	$2^{gr},695$
	Poids de l'eau à 0°	$2^{gr},853$
d'où		
	D_0	0,9446

L'analyse élémentaire de ce composé a donné les résultats suivants ·

	I.	II.
	gr	gr
Matière employée	0,321	0,3595
Acide carbonique	1,023	1,144
Eau	0,3235	0,355

ce qui correspond en centièmes à

	I.	II.	Calculé pour $n(C^{20}H^{16})$.
C........	86,88	86,78	88,23
H........	11,19	10,97	11,76

Ces nombres sont voisins de ceux qu'exige la formule $C^{40}H^{32}$.

La densité de vapeur déterminée avec l'appareil de Meyer, dans la vapeur de mercure, a donné un résultat trop élevé pour la formule $C^{40}H^{32}$.

Matière employée....................	$0^{gr},109$
Température de la vapeur..........	350°
H..................................	750^{mm}
Volume du gaz......................	$16^{cc},4$
Température du gaz................	13°

d'où

D_v..................................	11,8
Densité théorique....................	9,4

On remarque, dans cette opération, les mêmes particularités que dans la détermination de la densité de vapeur du diterpilène du citrène.

Ce produit, laissé au contact de l'air, absorbe rapidement l'oxygène en se résinifiant; soumis en solution éthérée à l'action du gaz chlorhydrique, il donne le chlorhydrate $C^{40}H^{32}HCl$.

Il possède toutes les propriétés du diterpilène obtenu dans l'action de l'acide formique sur le citrène, soit à froid, soit à chaud; il est donc lui-même un diterpilène doué d'un pouvoir rotatoire à gauche.

§ II. — Action à 100°.

Pour faire agir l'acide formique sur l'essence de térébenthine française à 100°, on a pris les deux corps dans la

proportion de un d'acide pour deux d'essence, et après les avoir enfermés en tubes scellés, on les a chauffés au bain-marie pendant douze heures. Au commencement de l'expérience, avant le chauffage, une agitation énergique mettant les produits en contact donne lieu à un dégagement de chaleur assez intense, on constate en outre que les deux liquides ne se mélangent pas. Après le chauffage, pendant lequel les tubes ont été fréquemment agités, on observe encore deux couches distinctes : l'une inférieure, constituée par de l'acide formique coloré en brun, l'autre constituée par le carbure devenu très visqueux.

Le liquide est traité par l'eau, et l'huile ainsi séparée est soumise au fractionnement après lavage. Elle se sépare nettement en deux fractions principales ; les produits intermédiaires sont à peu près négligeables ; leur poids représente à peine le vingtième du térébenthène employé.

La première fraction passe à la distillation avant 180° ; elle possède une odeur citronnée agréable, son poids est à peu près le dixième du carbure mis en réaction. Sa densité a été déterminée à 0°, on a obtenu les résultats suivants :

Poids du produit à 0°............	$1^{gr},824$
Poids de l'eau....................	$2^{gr},098$

d'où

D_0............................	0,8694

L'acide chlorhydrique gazeux sec n'attaque pas à froid ce produit, il est constitué par du cymène à peu près pur. Cependant il possède un faible pouvoir rotatoire dextrogyre, dû, selon toute probabilité, à des traces de formiate de camphène.

La deuxième fraction est, de toutes, la plus importante ; son poids est égal à la moitié du carbure mis en réaction. Elle distille de 205° à 215° sous une pression de

$0^m,04$ de mercure. Elle est constituée par un liquide visqueux qui n'a pas d'action sur la lumière polarisée. Sa densité déterminée à 0° a donné les résultats suivants :

Poids du produit à 0°	$2^{gr},683$
Poids de l'eau à 0°	$2^{gr},853$

d'où

D_0	0,9404

L'analyse élémentaire donne des chiffres qui se rapportent exactement à la formule $n(C^{20}H^{16})$:

	gr
Matière employée	0,335
Acide carbonique	1,079
Eau	0,352

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé	Calculé pour $n(C^{20}H^{16})$.
C	87,84	88,23
H	11,67	11,76

Ce produit laissé à l'air absorbe de l'oxygène, et se résinifie rapidement. Le gaz chlorhydrique transforme ce carbure, dissous dans l'éther, en chlorhydrate

$$C^{40}H^{32}HCl.$$

Ce composé est donc du *diterpilène,* identique au diterpilène obtenu dans l'action de l'acide formique sur le citrène.

Le mécanisme de la formation du diterpilène se comprend, en admettant d'abord la transformation du térébenthène en terpilène; transformation évidente dans l'action de l'acide formique à froid. Puis, à son tour, le terpilène nouvellement formé subit une polymérisation absolument comme lorsqu'on opère avec le citrène, carbure terpilénique formé avant l'expérience. Au delà de

225° dans le vide, il reste dans le ballon de distillation un résidu d'aspect résineux, se dissolvant facilement dans l'éther, et qui probablement n'est autre que le tétratérébenthène de M. Riban.

Les résultats que fournit l'action de l'acide formique sur le térébenthène français sont donc différents, suivant que l'on opère à chaud, ou bien en modérant la réaction.

Dans le premier cas, l'action à peu près unique porte seulement sur des transformations moléculaires du carbure térébenthénique $C^{20}H^{16}$; d'abord on obtient un isomère, un terpilène. Ce dernier produit est ensuite condensé pour donner de nouveaux carbures polymères de formule générale $n(C^{20}H^{16})$.

A froid, au contraire, la transformation moléculaire est pour ainsi dire arrêtée en chemin, par la fixation de l'acide formique sur le terpilène, pour donner le monoformiate de terpilène, formation très abondante, et représentant, sinon l'action unique de l'acide formique sur le térébenthène à froid, du moins l'action de beaucoup la plus importante.

Il est probable que, dans l'expérience faite à 100°, il y a également formation de formiate de terpilène; mais ce composé est détruit par l'excès d'acide formique. Je donnerai ailleurs une expérience dont les résultats viennent à l'appui de cette explication.

2° *Action sur l'essence américaine.* — Les résultats imprévus, que m'a donnés l'action de l'acide formique sur le térébenthène français, m'ont engagé à faire agir l'acide formique sur un autre carbure térébenthénique, pour voir si les actions constatées étaient générales et s'appliquaient à tous les térébenthènes.

Le carbure térébenthénique que j'ai pris provenait de la rectification d'une essence de térébenthine américaine : il passait à la distillation de 156° à 157° et possédait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +14°4'$.

L'action à 100°, ne présentant pas un très grand intérêt, je me suis contenté de faire agir l'acide formique à froid, en prenant les précautions indiquées à propos de l'action sur le térébenthène français (*voir* p. 35).

Après addition de la totalité de l'acide, c'est-à-dire après onze jours, on a examiné la déviation polarimétrique du mélange, qui a été trouvée pour une épaisseur de 5^{cm} $\alpha_D = +3°52'$.

Les produits ont été laissés en contact pendant cinquante-six jours, à la température du laboratoire voisine de 15° au moment de l'expérience. Durant cet intervalle de temps, on a observé plusieurs fois la déviation polarimétrique du mélange. Les résultats des observations faites sont inscrits dans le Tableau suivant :

Observations.	Temps écoulés depuis la 1re observation.	Déviations α_D pour $l = 0^m,05$.
		° ′
1re..........	0 point de départ	+ 3,52
2e..........	3 jours	+ 4,26
3e..........	8 »	+ 4,42
4e..........	24 »	+ 5,0
5e..........	45 »	+ 5,24
6e..........	56 »	+ 5,24

Le cinquante-sixième jour, le produit est traité par l'eau, et la couche huileuse surnageante lavée plusieurs fois avec de l'eau, et finalement avec de l'eau légèrement alcaline, puis séchée sur du carbonate de potasse. Son poids était alors de 257^{gr}; l'expérience avait été faite avec 200^{gr} de térébenthène et 100^{gr} d'acide; il y avait donc eu fixation sur le carbure de plus de la moitié de l'acide employé.

Le produit a été ensuite fractionné dans le vide d'abord, et à la pression normale pour les premières portions seulement, jusqu'à ce que les poids et les déviations polarimétriques des différentes fractions fussent constants.

Dans le Tableau suivant sont inscrits les poids des diverses portions du fractionnement; pour les plus importantes, on trouvera également les densités et les pouvoirs rotatoires, et pour les autres la déviation polarimétrique observée sous une épaisseur de $0^m,10$.

Fractions.	Poids.	Densités.	Pouvoirs rotatoires $[\alpha]_D$ ou déviations polarimétriques α_D. $l = 10^{cm}$.
°	gr		° ′
Avant 155........	Quelq. gout.	»	α_D +12,52
155–160..........	8	0,892	$[\alpha]_D$ +14,16
160–165..........	4	»	α_D +11,40
165–170..........	4	»	α_D +10,16
170–175..........	4	»	α_D + 8,28
175–180..........	4	0,884	$[\alpha]_D$ + 7,05
Avant 100° (P = 4).	7	0,892	$[\alpha]_D$ + 3,57
100–110..........	3	»	α_D + 1,20
110–115..........	1	»	α_D + 1,44
115–120..........	3	»	α_D + 2,28
120–125..........	4	1,008	$[\alpha]_D$ + 2,22
125–130..........	11	1,0006	$[\alpha]_D$ + 9,03
130–133..........	37	0,9974	$[\alpha]_D$ +14,18
133–136..........	117	0,9989	$[\alpha]_D$ +16,33
136–139..........	3	»	α_D +14,40
139–145..........	2	»	α_D +11,12
145–160..........	2	»	α_D + 7,40
160–180..........	4	»	α_D + 2,12
180–200..........	2	»	α_D + 12
200–220..........	2	»	α_D — 44

Le fractionnement présente les mêmes particularités qu'avec l'essence française pour les points d'ébullition, les poids, les densités et les pouvoirs rotatoires.

Les portions distillant de 100° à 120° dans le vide doivent leur faible pouvoir rotatoire probablement à des mélanges de formiates de camphénols, soit dextrogyres, soit lévogyres. Ces camphénols n'ont pas pu être isolés, parce qu'ils se trouvent en très faible proportion.

Les différentes portions du fractionnement possèdent des propriétés analogues à celles des portions correspondantes obtenues dans l'action de l'acide formique sur l'essence de térébenthine française ; les produits ne diffèrent que par les pouvoirs rotatoires.

Fraction 155°-160°. — Elle est constituée par un carbure $C^{20}H^{16}$, donnant, par le gaz chlorhydrique sec, un monochlorhydrate cristallisé $C^{20}H^{16}HCl$ de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +7°16'$, tandis que l'essence primitive donnait un chlorhydrate de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +7°22'$. Le poids du carbure térébenthénique qui a échappé à la réaction n'est environ que le quinzième de l'essence employée.

Fractions 175°-180° *et avant* 100° (P = 4). — Elles sont constituées par un mélange de cymène $C^{20}H^{14}$ et de terpilène $C^{20}H^{16}$; le premier de ces corps domine dans le mélange ; toutefois le terpilène a été mis en évidence par l'action du gaz chlorhydrique sec qui a donné le chlorhydrate $C^{20}H^{16}, 2HCl$. Les fractions intermédiaires, distillant de 160° à 175°, sont formées par des mélanges de ces carbures.

Monoformiate de terpilène dextrogyre.

Fraction 133°-136° (P = 4). — Cette fraction est de toutes la plus importante par son poids ; ses propriétés sont identiques, sauf le pouvoir rotatoire, à celles du monoformiate de terpilène lévogyre ; sa densité a été déterminée à 0°, et a été trouvée voisine de celle de l'eau.

Poids du produit à 0°	2,850
Poids de l'eau à 0°	2,853

d'où

D_0	0,9989

Elle a un pouvoir rotatoire dextrogyre $[\alpha]_D = +16°, 33'$.

L'analyse élémentaire de ce composé donne des résultats qui se rapportent à la formule $C^{20}H^{16}C^2H^2O^4$.

	gr
Matière employée	0,359
Acide carbonique.............	0,9545
Eau	0,319

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{18}O^4$
C................	72,51	72,52
H................	9,8	9,89

La densité de vapeur déterminée avec l'appareil d'Hofmann conduit également à la formule $C^{20}H^{16}C^2H^2O^4$.

Matière employée............	$0^{gr},102$
H	742^{mm}
h	555^{mm}
T	196°
V	$93^{cc},5$

d'où

D_v	5,76
Densité théorique...........	6,3

Le gaz chlorhydrique sec décompose à froid ce formiate en donnant de l'acide formique et du chlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}, 2HCl$.

L'acide azotique ordinaire l'attaque avec énergie et ne donne que des produits résineux.

Terpilénol dextrogyre.

La potasse alcoolique à 100° saponifie cet éther, en donnant du formiate de potasse et du terpilénol dextrogyre distillant autour de 130° sous une pression de $0^m,05$ de mercure. Son odeur rappelle nettement celle du terpol ; il possède à l'état de surfusion un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +19°,5'$.

L'analyse élémentaire et la détermination de la densité de vapeur de cet hydrate ont donné les résultats suivants :

Matière employée	$0^{gr},362$
Acide carbonique	1,033
Eau	0,379

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé.	Calculé pour $C^{20}H^{18}O^{2}$.
C	77,82	77,92
H	11,63	11,68

Matière employée	$0^{gr},067$
H	742^{mm}
h	586^{mm}
T	196°
V	$84^{cc},5$

d'où

D_v	4,97
Densité théorique	5,33

Le gaz chlorhydrique sec transforme cet hydrate en chlorhydrate de terpilène fondant à 48°, avec séparation d'eau; l'acide azotique ordinaire agit énergiquement sur lui et donne des produits résineux.

Ce terpilénol liquide, placé dans un mélange réfrigérant (sel marin et glace), se prend en une masse cristalline d'aiguilles enchevêtrées les unes dans les autres et fondant vers 32°.

Les fractions voisines de 125° à 133° et 136°-139° donnent aussi par saponification du terpilénol cristallisant facilement après rectification du produit saponifié.

Fraction 160°-180° (P = 4). — Cette fraction a été soumise à la saponification par la potasse alcoolique à 100°. Elle a donné du formiate de potasse; l'acide formique a été caractérisé par la réduction du nitrate d'argent et de la terpine cristallisée fondant à 105°.

Enfin la fraction 200°-220° (P = 4) a le même point d'ébullition que le diterpilène ; en outre, laissée au contact de l'air, elle se résinifie rapidement ; elle est constituée par du diterpilène, présentant la particularité d'avoir un pouvoir rotatoire lévogyre faible, lorsque le carbure qui a servi dans l'expérience était dextrogyre.

En résumé, l'action de l'acide formique sur l'essence de térébenthine américaine à froid est absolument identique à l'action de l'acide formique sur le térébenthène français.

La comparaison des pouvoirs rotatoires des dérivés des essences française et américaine indique certaines anomalies, propres à cette dernière, qui me portent à croire que l'essence américaine ne renferme pas un térébenthène unique, l'australène, mais un mélange de térébenthène gauche et de térébenthène droit.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE I.

DES TERPILÉNOLS.

Sainte-Claire Deville [1], en distillant les résidus de préparation de la terpine, c'est-à-dire les portions liquides desquelles se sont déposés les cristaux de dihydrate, a trouvé un liquide bouillant vers 220° et dont la composition élémentaire répondait assez exactement à la formule $C^{20}H^{18}O^2$.

M. Berthelot [2] a également observé la forma-

---

(1) Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 87.

(2) Berthelot, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. XXVIII, p. 450.

tion de ce composé dans la préparation de la terpine, surtout lorsque les produits en présence ne donnaient pas de cristaux de dihydrate. Les acides agissant à chaud sur la terpine donnent naissance à un produit liquide distillable avec la vapeur d'eau, désigné sous le nom de *terpinol*. Ce corps a été étudié dans ces dernières années par MM. Tilden ([1]), Flawitzky ([2]), Tanret ([3]) et Wallach ([4]) qui ont montré que le terpinol renferme constamment un composé liquide $C^{20}H^{18}O^2$ bouillant de 217° à 220°; Wallach a même déterminé sa fonction chimique.

Il était à supposer que tous ces divers composés de même formule appartenaient à un même groupe de corps, ayant même fonction chimique, les uns doués de pouvoir rotatoire, les autres inactifs, constituant un groupe d'alcools monoatomiques. Les propriétés communes n'avaient pu être contrôlées, uniquement parce que ces corps n'avaient pas été obtenus par ces divers observateurs dans un état suffisant de pureté.

D'ailleurs, nous avons dans ces derniers temps, M. Bouchardat et moi ([5]), obtenu, dans l'action de l'acide acétique sur la caoutchine et sur l'essence de térébenthine française, des mono-acétates donnant par saponification, à l'aide de la potasse alcoolique, des corps cristallisés possédant la formule $C^{20}H^{18}O^2$, différents des bornéols, auxquels nous avons donné le nom de *terpilénols*.

MM. Bouchardat et Voiry, dans leur étude sur le terpinol ([6]), ont fait cristalliser l'hydrate $C^{20}H^{18}O^2$ que

---

([1]) Tilden, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 183.

([2]) Flawitzky, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 162.

([3]) Tanret, *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 5e série, t. XI, p. 506.

([4]) Wallach, *Justus Liebig's Annalen*, volume 230, p. 251.

([5]) Bouchardat et Lafont, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IX, p. 507.

([6]) Bouchardat et Voiry, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 996.

renferme ce composé, en l'amorçant avec un fragment de terpilénol de la caoutchine.

J'ai préparé divers autres terpilénols, par l'intermédiaire d'éthers de formule $C^{20}H^{16}(A)$; A représentant soit l'acide formique $C^2H^2O^4$, soit l'acide acétique $C^4H^4O^4$.

J'ai eu ainsi dans les mains une assez grande variété de ces hydrates $C^{20}H^{16}H^2O^2$, à l'état de pureté absolue, ce qui m'a permis de reprendre l'étude de tous ces corps.

§ I. — **Propriétés physiques des terpilénols.**

Les terpilénols purs, quelle que soit leur origine, possèdent tous, d'une manière nette, l'odeur du terpinol de List; ils ne paraissent pas se volatiliser sensiblement à la température ordinaire. A l'état de surfusion, ces corps sont visqueux, épais, comme la glycérine; leurs densités sont voisines de 0,95; aussi il est certain pour moi que M. Flawitzky, qui indique pour les hydrates qu'il a préparés des densités égales à 0,93, n'a eu que des mélanges peut-être très complexes dans lesquels dominait le produit $C^{20}H^{18}O^2$.

Les divers terpilénols que j'ai examinés jouissent de la propriété de cristalliser très lentement à la température de 15°, plus rapidement à une température voisine de 0°, après avoir été amorcés avec un fragment de cristal d'un terpilénol quelconque.

Les cristaux, débarrassés avec soin des portions huileuses qui les imprègnent, fondent vers 32°.

Les terpilénols sont insolubles dans l'eau; au contraire, ils sont très solubles dans l'essence de térébenthine, l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, l'éther; ce dernier véhicule, par évaporation spontanée, les laisse déposer à l'état de cristaux transparents et bien nets.

Soumis à la distillation à la pression normale, ils bouil-

lent vers 220° ; il se forme de l'eau pendant tout le temps de la distillation, ce qui indique la déshydratation du terpilénol et sa décomposition en ses éléments, eau et carbure $C^{20}H^{16}$. Si cette opération est répétée plusieurs fois sur le même produit, la décomposition produite, quoique faible, introduit dans la masse assez d'impuretés pour rendre la cristallisation très difficile.

Dans le vide partiel, sous une pression réduite à $0^m,05$ de mercure, les terpilénols distillent vers 130°, sans éprouver la moindre altération.

Ces divers hydrates diffèrent entre eux par l'action qu'ils exercent sur la lumière polarisée. Le Tableau suivant renferme l'indication des pouvoirs rotatoires déterminés en solution alcoolique, pour les divers terpilénols que j'ai examinés.

Terpilénol du terpinol de List	Inactifs.
» de la caoutchine	Inactifs.
» du citrène par $C^4H^4O^4$ $[\alpha]_D$	+85°.42′
» de l'essence de térébenthine française, par $C^4H^4O^4$, à froid	−89.2
» de l'essence de térébenthine française, par $C^4H^4O^4$, à 100°	−86.38
» de l'essence de térébenthine française, par $C^2H^2O^4$, à froid	−92.32
» de l'essence de térébenthine américaine, par $C^4H^4O^4$, à 100°	+25.16
» de l'essence de térébenthine américaine, par $C^2H^2O^4$, à froid	+18.56

Ces résultats montrent que l'essence de térébenthine française, traitée soit par l'acide acétique à froid ou à 100°, soit par l'acide formique à froid, donne un terpilénol unique, toujours le même, au contraire des camphénols, que l'on peut obtenir avec cette même essence, qui diffèrent entre eux, notamment par leurs pouvoirs rotatoires.

Avec l'essence de térébenthine américaine, il semble, au premier abord, qu'il n'en soit pas de même, le produit obtenu avec l'acide acétique ayant un pouvoir rotatoire plus élevé que celui qu'a donné l'acide formique. Cette différence s'explique, si l'on tient compte de ce que dans ces deux actions on a employé des carbures différents dont le pouvoir rotatoire n'était pas tout à fait le même.

En outre, on peut remarquer que le terpilénol du citrène a un pouvoir rotatoire égal en valeur absolue à celui du térébenthène français, mais de signe contraire.

§ II. — Propriétés chimiques des terpilénols.

Les terpilénols sont peu oxydables à l'air; l'acide chlorhydrique gazeux sec les décompose en séparant de l'eau et en donnant du chlorhydrate de terpilène fondant vers 48°, de formule $C^{20}H^{16}, 2HCl$.

	gr
Matière employée............	0,210
Ag Cl..........................	0,287

d'où

Cl pour 100....................	33,80
Théorie Cl pour 100...........	33,97

Ces chlorhydrates, quel que soit le produit employé pour les préparer, sont inactifs sur la lumière polarisée.

L'acide azotique ordinaire attaque les terpilénols avec violence, et les transforme en matières résineuses.

Action de l'acide azotique alcoolique. — Le mélange de Wiggers hydrate les terpilénols $C^{20}H^{18}O^2$, et donne avec eux de la terpine $C^{20}H^{20}O^4, H^2O^2$, fondant vers 104°. Ce corps, chauffé avec précaution, perd de l'eau, puis il se sublime; par le refroidissement, il donne une

masse cristalline d'aiguilles enchevêtrées, qui ne sont autre chose que de la terpine anhydre.

Action de l'acide chromique. — J'ai fait agir l'acide chromique en solution aqueuse sur le terpilénol, en employant une proportion d'acide telle qu'après sa transformation totale en sesquioxyde de chrome on eût $2^{éq}$ d'oxygène rendu libre pour $1^{éq}$ de terpilénol mis en réaction.

Le produit visqueux, séparé de la couche aqueuse, est soumis à la distillation après lavage avec une lessive alcaline. Il bout presque en totalité vers 125°, sous une pression de $0^{m},05$ de mercure, laissant un faible résidu, constitué par de la terpine provenant d'une action secondaire.

Le fractionnement plusieurs fois répété n'en sépare point de produits aldéhydiques; le terpilénol qui a échappé à la réaction cristallise facilement après avoir été amorcé.

Le traitement des liquides aqueux permet d'obtenir un peu d'acide acétique, qui a été caractérisé par sa transformation en sel de baryte.

Produit desséché à 115°........	$0^{gr},365$
$BaSO^4$ trouvé................	$0^{gr},324$

ce qui donne en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^3BaO^4$.
Ba	51,98	53,7

L'action oxydante ne porte que sur une faible partie du terpilénol employé; elle donne une combustion à peu près complète du produit attaqué.

ACTION DES ACIDES.

Acides formique et acétique. — J'ai fait l'étude de l'éthérification des terpilénols, en opérant comparativement avec le terpilénol du terpinol, et avec un terpilénol préparé par la saponification d'un éther acétique obtenu dans l'action directe de l'acide acétique sur les carbures $C^{20}H^{16}$.

J'ai fait agir sur les terpilénols l'acide formique $C^2H^2O^4$, et l'acide acétique $C^4H^4O^4$ à des températures variables; à la température ordinaire et à 100° pour les deux acides, et en outre à 150° pour l'acide acétique seulement, l'acide formique décomposant les terpilénols déjà à une température plus basse.

J'ai également fait porter les expériences faites à froid sur un camphénol synthétique, provenant de la saponification d'un formiate de camphène inactif, afin de pouvoir comparer les vitesses d'éthérification des terpilénols et des camphénols, la fonction alcoolique de ces derniers étant bien déterminée.

On a opéré en faisant une solution de terpilénol ou de camphénol, soit dans l'acide formique cristallisable $C^2H^2O^4$, soit dans l'acide acétique cristallisable $C^4H^4O^4$, en prenant des poids de ces corps proportionnels à leurs équivalents.

Immédiatement après la préparation de la solution, on prenait un poids déterminé de produit, et on dosait l'acide libre avec de l'eau de baryte titrée. Le reste du produit était enfermé dans des ampoules en notant exactement le poids, puis l'acide libre était également dosé avec de l'eau de baryte, soit après chauffage, soit après contact prolongé à la température ordinaire. Les résultats obtenus dans ces expériences sont résumés dans la série des Tableaux suivants :

Terpilénols et camphénol en présence de l'acide formique, à la température ambiante.

	Durée du contact.	$C^2H^2O^4$ p. 100 libre au début.	$C^2H^2O^4$ p. 100 combiné.
Terpilénol du terpinol	2 mois.	22,98	17,84
	4 mois ½.		16,88
Terpilénol de la caoutchine.	2 mois.	23,17	19,11
	4 mois ½.		17,13
Camphénol	2 mois.	21,89	41,66
	4 mois ½.		41,29

L'examen de ce premier Tableau montre que l'acide formique, mis en présence des terpilénols, est éthérifié, et que, après deux mois de contact, la proportion de l'acide éthérifié est inférieure au cinquième de l'acide mis en réaction. En outre, on voit que la limite d'éthérification est atteinte au bout de ce temps, car si on laisse les produits en présence plus longtemps, la proportion d'acide formique libre a une légère tendance à augmenter, ce qui tient à une action secondaire déshydratante qui vient changer les conditions du phénomène.

Si l'on examine les résultats obtenus avec le camphénol, on voit que la limite d'éthérification avec ce corps est plus reculée qu'avec les terpilénols; la proportion d'acide éthérifié est notablement plus élevée; elle est supérieure aux $\frac{2}{5}$ de l'acide employé et, par conséquent, double de la proportion éthérifiée avec les terpilénols.

Cette différence me paraît surtout due à ce que, dans l'action de l'acide formique, le terpilénol se déshydrate en donnant du terpilène et ses polymères, ce que j'ai vérifié par une expérience directe. Pour cela, on a fait une solution des deux corps, terpilénol du terpinol et acide formique, à poids égaux. On ne constate pas d'élévation de température, et le produit est bien homogène. On le laisse

en flacon bouché, à la température du laboratoire, voisine de 20° au moment de l'expérience.

Le dixième jour, on constate que le produit est séparé en deux couches. Après un mois et demi de contact, la couche supérieure n'augmente plus; on traite par l'eau, et l'huile séparée est fractionnée. Elle donne deux portions principales égales en poids. La première distille de 175° à 180°; elle est constituée pour la majeure partie par du terpilène $C^{20}H^{16}$, dont la densité à 0° a été trouvée 0,8672. Il donne, avec l'acide chlorhydrique gazeux, le chlorhydrate cristallisé $C^{20}H^{16}, 2HCl$ fondant vers 48°.

La seconde fraction passe à la distillation sous une pression de $0^m,04$ de mercure de 205° à 215°. Sa densité à 0° a été trouvée $D_0 = 0,9404$; elle est constituée par du diterpilène $C^{40}H^{32}$. On peut à peine constater la présence d'un produit ayant le point d'ébullition du formiate.

Si, au lieu d'opérer à froid, on active la réaction en plongeant les produits mélangés dans un bain-marie chauffé à 100°, la déshydratation se fait rapidement; le produit est constitué par du terpilène qui se polymérise en donnant du diterpilène, si l'on continue l'action de la chaleur.

Terpilénols et camphénol en présence de $C^4H^4O^4$, *à la température ambiante.*

	Durée du contact.	$C^4H^4O^4$ pour 100, libre au début.	combiné.
	mois		
Terpilénol du terpinol	2	27,45	1,49
	4 ½	»	1,78
Terpilénol de la caoutchine	2	29,11	0
	4 ½	»	0,44
Camphénol	2	27,30	0
	4 ½	»	1,50

L'examen de ce Tableau montre une tendance mani-

feste à l'affaiblissement du titre acidimétrique de ces différents produits, mais en même temps on voit que la proportion d'acide éthérifié dans les conditions de l'expérience, sans être nulle, est excessivement faible, même avec le camphénol.

Terpilénols et $C^4H^4O^4$ *à* 100°.

	Durée du chauffage.	$C^4H^4O^4$ pour 100, libre au début.	combiné.
Terpilénol du terpinol	1h	27,18	0,51
	4	»	1,94
	51	»	2,61
Terpilénol de la caoutchine	1	26,98	0
	4	»	0,66
	51	»	2,40

Terpilénols et $C^4H^4O^4$ *à* 150°.

	Durée du chauffage.	$C^4H^4O^4$ pour 100, libre au début.	combiné.
Terpilénol du terpinol	1h	27,18	1,11
	4	»	3,23
	48	»	5,29
Terpilénol de la caoutchine	1	26,98	2,37
	4	»	3,63
	48	»	5,74

Les résultats inscrits dans ces derniers Tableaux montrent, d'une manière non douteuse, que l'acide acétique en présence des terpilénols est éthérifié, quoique la proportion d'acide éthérifié en quarante-huit heures, à la température de 150°, soit encore faible, environ $\frac{1}{20}$ de l'acide mis en réaction.

Les produits, examinés après ce temps de chauffage, étaient, après refroidissement, séparés en deux couches, parce que le terpilénol a déjà subi une déshydratation par-

tielle, en se transformant en terpilène, phénomène qui intervient fatalement pour troubler les conditions d'équilibre.

Avec l'acide formique, la limite d'éthérification est beaucoup plus reculée qu'avec l'acide acétique. En outre, on voit que les deux acides sont éthérifiés avec des vitesses et dans des proportions différentes, il est vrai, mais l'éthérification dans les deux cas est toujours manifeste.

Les deux terpilénols mis en réaction se conduisent de la même manière à l'égard des acides acétique et formique; par conséquent, ces deux produits, dont le mode d'obtention est différent, paraissent être identiques.

Ces expériences permettent donc d'assigner aux terpilénols une fonction alcoolique.

Action des anhydrides sur les terpilénols.

1° *Anhydride acétique.* — La transformation des terpilénols $C^{20}H^{18}O^{2}$ en éthers acétiques, de formule $C^{20}H^{16}C^{4}H^{4}O^{4}$, se fait très facilement à l'aide de l'anhydride acétique $C^{8}H^{6}O^{6}$.

J'ai effectué cette transformation avec deux terpilénols différents, l'un inactif sur la lumière polarisée et l'autre lévogyre.

Pour faire le premier essai, j'ai pris le terpilénol du terpinol et l'acide acétique anhydre, dans la proportion de $1^{éq}$ de terpilénol pour $1^{éq}\frac{1}{4}$ d'anhydride. Les deux produits ont donné, à froid et sans élévation de température, un mélange qui a été chauffé à 100° pendant vingt-quatre heures, en tubes scellés. Après ce temps de chauffage, le liquide était encore homogène, et possédait manifestement l'odeur de l'acide acétique. Le contenu des tubes scellés a été soumis au fractionnement dans le vide d'abord, et enfin à l'air pour les premières portions, et dans le vide pour les dernières qui passent à la distillation presque en totalité, de 126° à 130°, sous une pression de $0^{m},025$ de mercure.

Mono-acétate de terpilénol.

Ces produits sont constitués par un liquide, absolument neutre au tournesol, assez mobile à la température ordinaire, beaucoup moins visqueux que le terpilénol à l'état de surfusion. L'odeur de ce composé n'est pas du tout celle du terpilénol, elle rappelle de loin l'odeur de l'essence de thym; sa densité, déterminée à 0°, a donné les résultats suivants :

Poids du produit à 0°	$10^{gr},362$
Poids de l'eau à 0°	$10^{gr},624$

d'où

D_0	0,9753

L'analyse élémentaire donne des résultats qui correspondent avec la formule d'un mono-acétate de terpilénol $C^{20}H^{16}C^4H^4O^4$.

	gr
Matière employée	0,504
Acide carbonique	1,360
Eau	0,464

ce qui donne en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{20}O^4$.
C	73,59	73,46
H	10,22	10,20

La densité de vapeur se rapporte également à la formule $C^{20}H^{16}C^4H^4O^4$.

Matière employée	$0^{gr},091$
H	767^{mm}
h	590^{mm}
T	196°
V	$83^{cc},5$

d'où

D_v	6,66
Densité théorique	6,7

Le gaz chlorhydrique sec décompose cet acétate à froid, et donne de l'acide acétique libre, $C^4H^4O^4$ et du chlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}, 2HCl$, fondant à 48°.

L'acide azotique ordinaire l'attaque avec énergie et le transforme en produits résineux. La potasse alcoolique à 100° le saponifie en régénérant le terpilénol $C^{20}H^{18}O^2$, cristallisant facilement après avoir été amorcé avec un fragment de cristal de terpilénol de la caoutchine. Ce corps est donc bien un mono-acétate de terpilénol, dont les propriétés physiques et chimiques semblent identiques à celles des mono-acétates obtenus par l'action de l'acide acétique sur un terpilène inactif.

Le terpilénol a donc été éthérifié à peu près en totalité, à une température relativement basse, par l'anhydride acétique.

Il est absolument nécessaire, pour faire cette expérience, d'opérer avec de l'anhydride acétique complètement exempt de chlorure d'acétyle; dans le cas contraire, il se forme une certaine quantité d'un composé chloré, vraisemblablement du chlorhydrate de terpilène $C^{20}H^{16}, 2HCl$, partiellement décomposable par la distillation, même dans le vide. L'acide chlorhydrique mis en liberté réagit sur l'acétate de terpilénol pour le décomposer, et, après quelques fractionnements, on obtient la décomposition totale de l'acétate formé, et sa transformation en terpilène. Il est, en outre, nécessaire de procéder au fractionnement sous pression réduite, à cause de la décomposition rapide de l'acétate formé, à la température d'ébullition à la pression normale [1].

Le terpilénol actif sur lequel j'ai fait agir l'acide acétique anhydre provenait de la saponification d'un acétate de terpilène, obtenu dans l'action de l'acide acétique

[1] C'est pour ces diverses raisons que M. Flawitzky n'a pu obtenir l'acétate de terpilénol à l'état de pureté.

cristallisable sur l'essence de térébenthine française. Le pouvoir rotatoire de cet hydrate était voisin de — 80°.

L'expérience a été faite dans les mêmes conditions qu'avec le terpilénol inactif; toutefois le fractionnement dans le vide a été fait à une pression de 5^{cm} de mercure.

Les résultats obtenus sont en parfaite concordance avec ceux de l'expérience précédente.

Les dernières portions distillent dans le vide de 139° à 142°, et sont formées par un mono-acétate de terpilénol. La densité de ce produit a été déterminée à 0°.

Poids du produit à 0°	$2^{gr},053$
Poids de l'eau à 0°	$2^{gr},098$

d'où

D_0	0,9785

Son pouvoir rotatoire a une valeur $[\alpha]_D = -67°10'$, tandis que l'acétate qui avait donné le terpilénol avait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -61°$. Il semblerait donc que l'éthérification a donné une augmentation notable du pouvoir rotatoire du produit. Ce fait doit être plutôt attribué à une purification du produit, qui se trouve, à la suite de ces opérations, complètement débarrassé de l'acétate de camphénol qui le souillait primitivement, et dont le pouvoir rotatoire est moins élevé que celui de l'acétate de terpilénol.

L'analyse élémentaire de ce composé a donné les résultats suivants :

	gr
Matière employée	0,332
Acide carbonique	0,891
Eau	0,313

ce qui répond en centièmes à

	Trouvé.	Calculé pour $C^{24}H^{20}O^4$.
C	73,19	73,46
H	10,47	10,20

La densité de vapeur se rapporte à la formule

$$C^{20}H^{16}C^{4}H^{4}O^{4}.$$

Matière employée	$0^{gr},097$
H	771^{mm}
h	587^{mm}
T	196°
V	$84^{cc},5$

d'où

D_{φ}	6,73
Densité théorique	6,7

Ces expériences sont parfaitement concluantes ; elles montrent la transformation des terpilénols en totalité en éthers acétiques ; elles sont en accord absolu avec l'action des acides pour permettre d'assigner aux terpilénols une fonction alcoolique.

2° *Action de l'anhydride phtalique.* — J'ai fait également agir sur le terpilénol inactif l'anhydride phtalique $C^{16}H^{4}O^{6}$, en mettant en présence des poids des deux corps proportionnels à leurs équivalents.

Les produits ont été chauffés en tubes scellés à 100° pendant dix-huit heures ; dans ces conditions, ils ne paraissent pas réagir ; aussi on élève la température à 150° et on la maintient pendant vingt-quatre heures.

Le phénomène constaté consiste en une simple déshydratation ; l'hydrate $C^{20}H^{18}O^{2}$ est séparé en ses composants, le terpilène $C^{20}H^{16}$ et l'eau qui se fixe sur l'anhydride pour donner l'acide correspondant. On n'observe pas de combinaison des deux corps mis en présence.

Si nous jetons un coup d'œil d'ensemble sur les expériences rapportées dans ce Chapitre, nous voyons nettement que les terpilénols éthérifient les acides acétique et formique avec des vitesses différentes, et que la limite d'éthérification pour l'acide formique est plus reculée que pour l'acide acétique. Néanmoins, quel que soit l'acide

que l'on considère, la limite est très éloignée de l'éthérification totale.

Les résultats obtenus avec l'anhydride acétique montrent que, par ce procédé, on obtient facilement les éthers acétiques $C^{20}H^{16}C^{4}H^{4}O^{4}$ des terpilénols.

Si l'on poursuit cet examen, on remarque la facilité avec laquelle ces hydrates se dédoublent en leurs composants, terpilène $C^{20}H^{16}$ et eau, sous des influences faibles (acide formique en excès, anhydride phtalique) et, en outre, la destruction de la molécule du terpilénol par l'oxydation.

Ces dernières propriétés, ainsi que l'éthérification lente et faible, appartiennent aux alcools que l'on a désignés sous le nom d'*alcools tertiaires,* et les caractérisent en partie; aussi mes expériences m'engagent à classer les terpilénols dans ce dernier groupe, ainsi, du reste, que l'a fait M. Flawitzky.

CHAPITRE II.

ACTION DE L'EAU ET DE LA CHALEUR SUR LES ACÉTATES ET LES FORMIATES DE CAMPHÉNOLS ET DE TERPILÉNOLS.

L'action de l'eau et de la chaleur agissant ensemble, et celle de la chaleur seule sur les divers éthers, dont j'ai indiqué la préparation dans la première partie de ce travail, montrent des différences notables dans les vitesses de décomposition de ces éthers, qu'ils appartiennent soit à la série acétique, soit à la série formique, et confirment l'isomérie que les divers acétates ou les divers formiates ont entre eux.

Pour mettre ces faits en évidence, j'ai institué une série d'expériences dont l'exposé fera l'objet de ce Chapitre.

§ I. — Action de l'eau.

J'ai fait d'abord agir l'eau à 100° sur divers acétates et sur un formiate de chaque type, un formiate de camphène et un formiate de terpilène.

Un poids déterminé de produit était enfermé dans un matras scellé avec cinquante fois son poids d'eau distillée, puis chauffé au bain-marie pendant des temps variables. L'acide mis en liberté était dosé avec de l'eau de baryte titrée.

Les résultats obtenus dans ces premiers essais sont inscrits dans le Tableau suivant. Les chiffres qui y figurent indiquent la proportion saponifiée pour 100 de chacun de ces éthers.

Durée du chauffage.	Acétate de camphène actif.	Acétate de caoutchine.	Acétate de citrène.	Acétate du térébenthène français (¹).	Formiate de camphène.	Formiate de terpilène.
h m						
3	»	3,41	6,58	13,74	»	»
4.30........	»	»	»	»	6,05	24,48
7.30........	»	»	»	»	9,52	36,01
22...........	»	»	»	»	21,50	65,09
24...........	»	»	34,56	»	»	»
49...........	0	47,7	50,62	64,72	»	»

Si nous examinons les résultats inscrits dans ce Tableau, nous voyons que l'acétate de camphène actif n'est pas sensiblement décomposé par l'eau à la température de 100°, tandis que les divers acétates de terpilène sont facilement saponifiés. Dans cette action, après quarante-neuf heures de chauffage, la proportion décomposée est environ la moitié du produit sur lequel on a opéré. On

(¹) Sous le nom *acétate du térébenthène français*, je désigne dans ces recherches un acétate de terpilène donnant, par saponification, du terpilénol sans mélange de camphénol, et obtenu dans l'action de l'acide acétique sur l'essence de térébenthine française.

remarque, en outre, que, parmi ces derniers composés, l'acétate de caoutchine est celui qui résiste le plus à la décomposition ; l'acétate provenant du térébenthène, au contraire, se saponifie le plus rapidement ; l'acétate de citrène tient le milieu.

Pour les formiates, on remarque également une vitesse de décomposition plus grande pour le composé terpilénique que pour le composé camphénique. Cependant ce dernier est très nettement décomposé, contrairement à ce qui se passe avec l'acétate de camphène. De même, dans la comparaison des vitesses de décomposition des acétates et du formiate de terpilène, on constate que le dernier composé se saponifie beaucoup plus vite que les premiers, quel que soit l'acétate auquel on compare le formiate.

§ II. — Action de la chaleur.

On a ensuite fait agir la chaleur seule sur quelques-uns de ces composés. Un poids déterminé du produit était enfermé dans un petit tube scellé, puis chauffé au bain d'huile à la température voulue. On préparait ainsi une série de ces tubes avec chaque produit, pour arrêter l'action après des temps variables ; après refroidissement, on dosait l'acide mis en liberté.

Une première expérience a été faite à la température de 150°. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau suivant :

Durée de l'expérience.	Acétate de caoutchine.	Acétate de citrène.	Acétate du térébenthène français.	Formiate de camphène.	Formiate de terpilène.
4h........	2,11	2,69	6,06	1,34	84,52
20........	7,06	43,29	62,70	2,83	»
48........	22,82	77,96	74,90	4,67	»
96........	79,77	79,00	76,60	31,43	»

L'examen de ce Tableau nous montre, si nous comparons les résultats obtenus avec les formiates, qu'à la tem-

pérature de 150° la décomposition par la chaleur du composé terpilénique est beaucoup plus rapide que celle du composé camphénique. D'autre part, on remarque que les acétates de terpilène sont plus stables que le formiate. En outre, on voit s'accuser nettement la différence de stabilité des divers acétates de terpilène. L'acétate de caoutchine paraît plus stable que les deux autres, mais la limite de décomposition est la même pour tous; il en résulte que les conditions de l'équilibre qui s'établit avec le temps doivent être identiques pour ces divers acétates.

Enfin un dernier résultat semble ressortir de ces expériences. Dans les premières quarante-huit heures de chauffage, on obtient avec le formiate de camphène une décomposition qui égale à peine 5 pour 100. Si l'on continue à chauffer le produit, après quatre-vingt-seize heures, la décomposition totale devient 31,43 pour 100; ce qui donne pour les dernières quarante-huit heures une décomposition de 26,5 pour 100 environ, proportion bien plus considérable que la décomposition obtenue dans la première partie de l'expérience.

De même, avec l'acétate de caoutchine, la décomposition produite dans la deuxième moitié de l'opération est de 57 pour 100 environ, à peu près le double de ce qu'elle a été dans la première partie. Ces faits indiquent que la vitesse de décomposition de ces éthers est notablement accélérée par la présence d'une certaine quantité d'acide libre, provenant de la décomposition même de ces éthers.

Le formiate de terpilène présente à ce point de vue une particularité digne d'être mentionnée. Nous avons vu que l'action de l'acide formique à froid sur les térébenthènes nous a donné une faible proportion d'éther de la terpine.

Pour savoir si cet éther provenait de l'action ultérieure de l'acide formique sur le formiate de terpilène qui est le produit principal de la réaction, on a fait l'expérience suivante : on a mis en présence poids égaux de formiate

de terpilène $C^{20}H^{16}C^2H^2O^4$ et d'acide formique cristallisable $C^2H^2O^4$. Les deux composés ont donné un mélange homogène sans dégagement de chaleur sensible à la main; puis le produit a été laissé à la température du laboratoire voisine de 15°, dans un flacon bouché.

Le lendemain, c'est-à-dire moins de vingt-quatre heures après, le contenu du flacon était séparé en deux couches; le produit débarrassé de l'acide formique libre est soumis à la distillation fractionnée.

La portion la plus abondante du fractionnement distille sous une pression de $0^m,04$ de mercure de 200° à 215°, et est constituée par du diterpilène dépourvu de pouvoir rotatoire. Avant 185° à la pression normale, il passe du terpilène dont le poids représente environ le cinquième du formiate employé. Enfin la fraction qui contient le formiate de terpilène qui a échappé à la réaction distille de 115° à 150° dans le vide; elle ne représente que le quinzième du formiate mis en réaction; son pouvoir rotatoire est fortement diminué et est à peine le quart de celui du produit primitif.

Dans cette action, qui au premier abord paraît modérée, il y a décomposition presque totale du formiate de terpilène qui se dédouble en ses composants terpilène et acide formique; ce dernier, agissant sur le terpilène, le transforme en polymères.

Cette expérience a été reprise en modérant l'action. Pour cela, on a mélangé des poids des deux corps proportionnels à leurs équivalents, en ajoutant même l'acide formique par petites quantités à la fois, et en faisant durer l'affusion d'acide plusieurs jours. Le produit a été laissé à la température ambiante pendant deux mois.

La déviation polarimétrique du mélange a diminué constamment pendant le contact et, de

α_D.................... —24°44'

pour une épaisseur de $0^m,05$ qu'elle était au début, elle est devenue

α_D.................... —16°8′

Cette dernière expérience a donné des résultats identiques à ceux de la précédente; la seule différence constatée consiste dans la marche du phénomène, qui est plus lente dans ce dernier cas.

En dernier lieu, j'ai examiné à la température de 200° la décomposition des acétates seulement, puisque déjà à 150° on obtient avec le formiate de terpilène la décomposition presque totale en peu de temps.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau suivant :

Durée du chauffage.	Acétate de camphène actif.	Acétate de caoutchine.	Acétate de citrène.	Acétate du térébenthène français.
2h	2,27	31,10	53,41	78,50
6	4,93	79,33	80,32	81,96
25	12,27	82,06	84,12	83,79
49	73,29	84,25	84,75	»

Les résultats de ces dernières expériences ne font que confirmer ceux qui avaient déjà été obtenus. Les différences dans les vitesses de décomposition des deux genres d'éthers acétiques sont très sensibles au début, mais avec le temps les limites de décomposition semblent devoir se confondre.

L'action décomposante de l'acide acétique libre sur l'acétate de camphène à la température de 200° est ici très manifeste, puisque dans les dernières vingt-quatre heures de l'expérience la décomposition est un peu supérieure à 60 pour 100, c'est-à-dire environ cinq fois plus élevée que dans les vingt-cinq premières heures de chauffage.

Dans le dosage de ce dernier produit, on a remarqué du camphène solide, surnageant à la surface de l'eau dans

laquelle se faisait la saturation, ce qui montre que la nature du carbure régénéré n'a pas changé.

CONCLUSIONS.

Dans la première Partie de ce travail, l'action des deux acides acétique et formique, sur divers types de carbures camphéniques de formule $C^{20}H^{16}$, m'a permis de préparer une série de composés formés par fixation d'acide sur le carbure, dans la proportion d'une molécule d'acide pour une de carbure dans la plupart des cas.

En outre, toutes les fois que j'ai opéré avec un carbure térébenthénique proprement dit, donnant avec le gaz chlorhydrique sec un monochlorhydrate $C^{20}H^{16}HCl$, soit avec l'essence de térébenthine française, soit avec l'essence de térébenthine américaine, j'ai observé la transformation du carbure en un isomère, en un terpilène donnant avec HCl un dichlorhydrate $C^{20}H^{16}, 2HCl$.

Cette transformation est, dans les actions modérées, accompagnée d'une augmentation notable du pouvoir rotatoire, de telle manière que le pouvoir rotatoire du terpilène formé est quelquefois presque le double de celui du térébenthène mis en réaction.

Avec le camphène actif, les éthers formés par fixation d'acide sur le carbure ont un pouvoir rotatoire de sens inverse de celui du corps employé dans l'expérience.

L'action de ces deux acides dans des conditions variées sur ces carbures m'a donné plusieurs éthers, dont la plupart sont des composés nouveaux et dont l'étude n'avait par conséquent pas encore été faite.

En voici l'énumération :

Formiate de camphène inactif. Formiates du camphène lévogyre. Acétate du camphène lévogyre. Acétates de térébenthène de l'essence américaine.	Camphénols et camphres correspondants.

Acétate de citrène. Acétate de terpilène droit dérivé de l'australène. Formiate de terpilène gauche dérivé du térébenthène français. Formiate de terpilène droit dérivé de l'australène.	Terpilénols correspondants.

Dans la deuxième Partie, j'étudie en premier lieu les terpilénols. L'action des acides acétique et formique sur ces hydrates, à la température ambiante, à 100° et à 150°, montre nettement que ces corps sont susceptibles d'être éthérifiés, quoique très lentement, sous l'influence de ces acides. L'éthérification devient complète avec l'anhydride acétique. L'acide chromique ne m'ayant donné ni aldéhyde, ni acétone, je considère ces corps comme étant des *alcools tertiaires*.

Enfin l'action de la chaleur et de l'eau sur plusieurs de ces éthers montre des différences de stabilité dans ces divers composés; les formiates sont moins stables que les acétates correspondants; les éthers du camphène sont plus stables que les éthers terpiléniques ayant même acide.

Les divers acétates de terpilène présentent même des différences, soit dans la saponification par l'eau, soit dans la décomposition par la chaleur. Ces résultats montrent que l'isomérie de ces composés ne se borne pas seulement à des différences dans les pouvoirs rotatoires.

ACTION DE QUELQUES CHLORURES ORGANIQUES SUR LE DIPHÉNYLE EN PRÉSENCE DU CHLORE D'ALUMINIUM;

Par M. Paul ADAM.

INTRODUCTION.

Le groupement $C^6H^5-C^6H^5$ du diphényle se rencontre dans un assez grand nombre de composés : hydrocarbures, phénols, acides, amines, etc., comme le montre l'action régulière des réactifs qui transforment ces corps en diphényle. Souvent aussi, par transposition moléculaire (l'hydrazobenzine $C^6H^5AzH-AzHC^6H^5$ passant à l'état de benzidine $AzH^2C^6H^4-C^6H^4AzH^2$), des dérivés de la benzine se transforment en dérivés du diphényle. Mais si cet hydrocarbure s'est présenté souvent par voie analytique, les corps qui renferment le groupement $C^6X^5-C^6X^5$ ont été l'objet de peu de recherches synthétiques : on ne peut guère citer que les travaux de M. Goldschmiedt sur le benzyldiphényle, de M. Dœbner sur les acides diphényle-carboniques, de M. Weiler sur le diphényle-diphényle-méthane, de M. Wolf sur le benzoyldiphényle.

C'est que le diphényle présente une certaine inertie de réaction ; et, si les produits qu'on en peut dériver sont nombreux, ils ne s'obtiennent chacun qu'en petite quantité.

Prenant le diphényle pour point de départ, j'ai voulu préparer quelques dérivés constituant une sorte de série isologue de la série phénylique, et rechercher l'influence que peut exercer, sur les propriétés de ces corps, la présence d'un noyau double du noyau benzénique.

Pour ces préparations, la méthode si féconde de

MM. Friedel et Crafts était tout indiquée, et je m'empresse de remercier M. Friedel des excellents conseils qu'il m'a donnés au cours de ce travail.

Dans ces recherches, j'ai été aidé et soutenu par M. Grimaux, qui m'a donné, outre l'hospitalité de son laboratoire, ses conseils de chaque jour. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance.

PRÉPARATION DU DIPHÉNYLE.

Le diphényle présente une certaine inaptitude à entrer en réaction. Il semble même qu'il se soit formé parmi les chimistes une sorte de conviction que cet hydrocarbure ne peut donner de bons résultats; on prévoyait que, dans les cas rares où la réaction serait possible, la présence de deux noyaux aromatiques entraînerait la formation d'un grand nombre de dérivés homologues et isomères; en outre, les produits obtenus, d'un poids moléculaire élevé, bouillent à de très hautes températures ou même sont fixes; souvent ils conservent, à l'égard des réactifs, l'inertie de l'hydrocarbure générateur. Enfin l'obtention de la matière première paraît pénible : on n'aime pas, en général, les préparations par voie pyrogénée. Aussi, le diphényle n'était guère connu que comme une curiosité de laboratoire, rarement on en avait eu de grandes quantités entre les mains. De là le petit nombre de travaux faits en partant de cet hydrocarbure; presque tous les dérivés diphényliques connus ont été obtenus au moyen des produits existant dans le goudron de houille; et, dans le cas contraire, les quantités de matière mises en jeu rendaient difficile une étude complète des résultats.

Et pourtant la méthode de préparation de M. Berthelot ne présente pas les difficultés ordinaires d'une pyrogénation, et l'énergie du chlorure d'aluminium, quand on sait approprier son mode d'action à la nature des réactifs, est

assez grande pour vaincre l'inertie relative du diphényle.

Tout le diphényle employé dans ce travail a été préparé par le procédé de M. Berthelot. La méthode de Fittig est longue et demande une surveillance constante. J'ai essayé, mais en vain, comme on pouvait le prévoir, de préparer le diphényle par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine monobromée et de benzine.

La méthode de M. Berthelot a l'avantage de donner un rendement excellent et de ne demander aucune surveillance.

On place un long tube de fer, d'un diamètre intérieur de 15^{mm} environ, sur un appareil à analyse organique. La benzine cristallisable, placée dans un entonnoir à boule fermée, coule goutte à goutte. On peut laisser tomber trois à quatre gouttes par seconde. M. Bidet, répétiteur à l'École municipale de Chimie, a eu l'heureuse idée de placer dans l'axe du tube une tige de fer de 5^{mm} à 6^{mm} de diamètre. Les vapeurs de benzine, forcées de passer dans un espace annulaire de section restreinte, subissent ainsi beaucoup plus efficacement l'action du feu. (*Communication particulière.*)

Les produits distillés se rendent dans un ballon plongé dans l'eau froide et simplement surmonté d'un long tube de verre; un réfrigérant ascendant est inutile.

L'écoulement de la benzine et le débit du gaz une fois réglés, l'appareil est abandonné à lui-même. A la fin de la journée, le produit condensé est distillé au bain-marie, la benzine sert pour une opération ultérieure jusqu'à épuisement. Les pertes, par fuites accidentelles, évaporation, etc., ne s'élèvent pas à plus de 3 pour 100 pour toute la durée de la préparation. On a donc un rendement de 97 pour 100. Mais, à chaque passage, il est rare que l'on transforme plus d'un quart de la benzine en diphényle. Au reste, voici le taux de la transformation,

pour les diverses températures, par un seul passage (préparation courante, non surveillée) :

		Pour 100.
Au rouge sombre.	10 gouttes par seconde....	6,45
	3 » »	13,63
Au rouge vif		24,65
Au rouge blanc		14,72

Dans ce dernier cas, il se forme une forte proportion de diphénylbenzines. Au rouge vif, avec un peu d'habitude, on arrive à éviter complètement la formation de produits de condensation. On trouve, à la distillation, exclusivement du diphényle et de la benzine.

PRÉPARATIONS AU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Pour donner à ces recherches quelque généralité, j'ai fait réagir sur le diphényle, en présence du chlorure d'aluminium, des chlorures alcooliques et des chlorures acides, et, dans les deux cas, j'ai eu soin de choisir des chlorures monoatomiques X'Cl et des chlorures diatomiques $X''Cl^2$. Les essais ont été faits avec le chlorure de méthyle, le chlorure d'éthyle, le chlorure de méthylène, le chlorure d'acétyle et le chlorure de carbonyle. Dans tous les cas également, le mode d'action du chlorure d'aluminium a été varié : la réaction se faisant à chaud, mais à une température aussi modérée que possible, ou à froid, en présence de sulfure de carbone.

PREMIÈRE MÉTHODE.

Cette méthode n'est autre que celle employée le plus souvent par MM. Friedel et Crafts, et que je rappelle brièvement.

Le corps organique, mélangé de chlorure d'aluminium, est placé dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant. Un tube, adapté à ce réfrigérant, plonge de quelques centimètres dans une éprouvette contenant du mercure.

Si le corps mis en réaction est liquide, on peut ne pas chauffer; s'il est solide, on chauffe aussi peu que possible, pour maintenir le mélange liquide. On fait passer peu à peu le composé haloïde. Il se dégage immédiatement de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique, suivant la réaction bien connue

$$XH + RCl = HCl + XR.$$

Pour juger de la marche de l'opération, l'acide chlorhydrique dégagé est recueilli dans un ballon contenant de l'eau et préalablement taré.

La quantité de chlorure d'aluminium est à déterminer par un essai préliminaire. On arrive, d'ailleurs, avec l'habitude de ces préparations, à trouver rapidement la meilleure proportion et la meilleure manière d'ajouter le chlorure d'aluminium. Tantôt on en met la totalité dans le ballon dès le début; plus souvent il est préférable de l'ajouter peu à peu. Dans cette réaction si curieuse, le moindre détail a son importance. M. Friedel fait remarquer (1), par exemple, que, si l'on ajoute du chlorure de benzyle à un mélange de chlorure d'aluminium et de toluène, ou si l'on ajoute du chlorure d'aluminium à un mélange de chlorure de benzyle et de toluène, les produits obtenus sont différents.

La réaction terminée, la masse est jetée dans l'eau pour décomposer le chlorure d'aluminium, et le produit, qui tout à l'heure était noir, se sépare incolore ou très légèrement coloré.

Le dispositif que je viens de décrire est, pour ainsi dire, le plus compliqué; dans beaucoup de cas, on l'a simplifié.

C'est ce que j'ai fait dans mes préparations.

---

(1) FRIEDEL, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 530.

Le point d'ébullition élevé des produits rendant inutile le réfrigérant d'eau froide, et l'expérience m'ayant démontré que la pression additionnelle de mercure n'a pas, dans le cas actuel, sauf de rares exceptions, d'influence notable sur le rendement, l'appareil se réduit à un simple ballon muni d'un bouchon à deux trous. Dans l'un, on introduit un long tube de verre servant de réfrigérant, dans l'autre passe la douille d'un entonnoir soufflé, renfermant la quantité calculée de chlorure liquide, ou le tube adducteur du chlorure gazeux, relié lui-même par un tube flexible à l'appareil générateur. Cette disposition a un double avantage : elle permet d'agiter facilement le ballon et de le peser quand on veut juger de la marche de la réaction, chose particulièrement importante dans le cas d'un chlorure gazeux dont le poids est forcément indéterminé.

Il est superflu d'insister sur l'importance qu'il y a à bien sécher tous les produits et appareils mis en œuvre.

Au commencement de l'opération, le ballon renfermant le diphényle et le chlorure d'aluminium est placé dans l'eau tiède. Dès que le diphényle est fondu, on fait passer le courant gazeux ou couler le liquide goutte à goutte, en agitant fortement. Souvent la chaleur dégagée par la réaction suffit à maintenir liquide le mélange, et l'on se borne à replonger de temps en temps, si c'est nécessaire, le ballon dans l'eau tiède. Dans tous les cas, la température de cette eau ne dépasse pas sensiblement 70°.

Quand on juge que la réaction est achevée, on projette la masse dans l'eau. Cette masse, qui dans le ballon était noire et visqueuse, se transforme, par l'agitation au sein de l'eau, en une agglomération de cristaux presque incolores ou en un liquide limpide et mobile. Pour séparer le produit de l'eau, il est avantageux de le dissoudre dans la benzine, de séparer la couche aqueuse et de sécher la dis-

solution benzinique. On évite ainsi les soubresauts pendant les distillations ultérieures.

La quantité de chlorure d'aluminium à employer varie du huitième au quart du poids du diphényle, suivant la nature du chlorure organique mis en réaction. Ces fortes proportions sont nécessaires pour un hydrocarbure aussi indifférent. Pour la même raison, on peut presque toujours introduire d'un seul coup, dès le début, tout le chlorure métallique : aux basses températures où l'on opère, les produits formés ne sont pas sensiblement attaqués par le chlorure d'aluminium. Une proportion moindre de réactif nécessiterait une température plus élevée, et la décomposition serait plus grande ; on retrouverait plus tard, à la distillation, des produits résineux noirs, mal définis.

En général, dans toutes les préparations faites par cette méthode, il est avantageux de prendre un excès de diphényle. Il semble que la substitution se fasse de préférence dans les produits déjà substitués. Si, en effet, on force la proportion du chlorure organique, il se forme bien les homologues supérieurs, mais on retrouve toujours une forte quantité du diphényle primitif. Quand donc, ce qui est le cas ordinaire, on se propose d'obtenir les dérivés les plus simples, il faut, pour ainsi dire, procéder par action de masse, et faire en sorte que, dans l'équilibre du système, le diphényle ait toujours une part prépondérante.

Dans ces conditions, il est assez difficile d'établir le rendement de cette méthode, mais on peut dire qu'il n'est pas très satisfaisant. En moyenne, 60 et quelquefois 80 pour 100 du diphényle ne seront pas entrés en réaction et se retrouveront pour une opération suivante; on aura 30 pour 100, tout au plus, de produits distillables ou cristallisables et 10 pour 100 de résidus. Mais ces nombres n'ont rien d'absolu ; cette méthode, excellente et la

seule favorable dans certains cas, parfois est détestable. Tantôt on n'aura pas de résidus, le produit sera propre, net, facilement analysable par les dissolvants ou par distillation fractionnée, tantôt se présentera une masse goudronneuse, impropre à l'examen.

Ces différences demandent à être expliquées.

Il convient d'examiner quels sont les corps auxquels la méthode est applicable, et dans quel sens a lieu la réaction.

Chlorure de méthyle CH^3Cl. — C'est le chlorure qui réagit le mieux de tous par cette méthode. La quantité de chlorure d'aluminium peut être très faible, un quinzième du poids du diphényle ; et, dès que la réaction est commencée, il est inutile de continuer à chauffer. Par exception, une pression additionnelle de mercure de 12^{cm} à 15^{cm} est avantageuse, on pourrait dire indispensable. Le chlorure de méthyle réagit d'une façon régulière ; dans les opérations bien conduites, on ne retrouve que 30 pour 100 du diphényle primitif inattaqué.

La réaction, comme on pouvait le prévoir, se fait absolument comme dans le cas de la benzine. Le radical CH^3 se substitue à un atome d'hydrogène du diphényle

$$C^6H^5C^6H^5 + CH^3Cl = HCl + C^6H^5C^6H^4CH^3.$$

Cette substitution peut bien évidemment se répéter et se répète toujours, mais les dérivés les plus simples sont prédominants, si le diphényle a toujours été en excès.

Chlorure et bromure d'éthyle, éthylène. — Ces trois réactifs donnent les mêmes produits de substitution ; mais avec l'éthylène il n'y a pas, bien entendu, dégagement d'acide, les deux hydrocarbures se soudent directement

$$C^6H^5C^6H^5 + C^2H^5(Cl, Br) = H(Cl, Br) + C^6H^5C^6H^4C^2H^5,$$
$$C^6H^5C^6H^5 + C^2H^4 = C^6H^5C^6H^4C^2H^5.$$

Le chlorure d'éthyle étant moins énergique que le

chlorure de méthyle, il faut employer une plus forte proportion de chlorure d'aluminium, la moitié du poids du diphényle, et il est nécessaire de maintenir tout le temps le ballon dans l'eau tiède. La réaction se fait bien. Il n'y a pas trop de dérivés supérieurs. Le produit brut n'est pas très coloré, même avant d'être versé dans l'eau.

Balsohn ayant montré [1] qu'on obtient de l'éthylebenzine en faisant passer de l'éthylène dans de la benzine contenant du chlorure d'aluminium, j'ai voulu voir si la même réaction était applicable au diphényle, et l'expérience a vérifié cette prévision. Il est nécessaire, dans ce cas, d'apporter un surcroît de pression au moyen du mercure et de chauffer tout le temps. Mais, s'il est intéressant de constater la production d'éthyldiphényle par cet élégant procédé, je ne saurais le recommander comme moyen de préparation.

Le meilleur procédé est incontestablement le suivant.

Bromure d'éthyle. — Avec ce composé haloïde, d'un maniement plus commode que le chlorure, la réaction est d'une netteté qu'on rencontre rarement en Chimie organique. A chaque goutte de bromure d'éthyle qui tombe dans la masse se dégagent des bulles d'acide bromhydrique. Le phénomène est comparable à ce qui se passe quand on fait tomber du brome dans du toluène en ébullition. Aussi peut-on se dispenser de maintenir le ballon au bain-marie, et la quantité de chlorure d'aluminium est-elle réduite au dixième du poids du diphényle pour le commencement de la réaction; au besoin, on en rajoute par la suite, sans que la quantité totale dépasse jamais le cinquième du poids du diphényle. Le produit brut est souvent à peine coloré; versé dans l'eau et refroidi, il est liquide, tant il reste peu de diphényle (20 à 25 pour 100).

---

(1) BALSOHN, *Bull. Soc. chim.*, t. XXXI, p. 539.

La quantité de chaque dérivé est d'autant plus grande que la substitution est moins avancée.

Chlorure de méthylène CH^2Cl^2. — L'action du chlorure de méthylène est énergique. Le chlorure d'aluminium peut ne pas dépasser le quinzième du poids du diphényle, et la réaction, une fois déclarée, se continue sans qu'il soit nécessaire de chauffer; mais, plus que jamais, on retrouve de grandes quantités de l'hydrocarbure primitif, quand même on aurait employé un excès de chlorure de méthylène; de plus, les résidus goudronneux sont en notable proportion. C'est que le chlorure de méthylène ne présente plus la constitution simple des éthers alcooliques proprement dits; ce *chlorure de méthyle monochloré* est éther de deux côtés : il aura une puissance de réaction double de celle du chlorure de méthyle, son action sera, en même temps, énergique et complexe. Mais si une même molécule doit réagir deux fois, les deux réactions se feront-elles sur 2 molécules de diphényle ou sur une seule? Et, dans ce dernier cas, sera-ce sur les deux groupements C^6H^5 du diphényle, ou sur le même?

La réponse est nettement donnée par l'expérience.

La réaction principale se fait dans ce sens : 1^{mol} de chlorure de méthylène réagit sur 1^{mol} de diphényle, et dans cette molécule, sur chacun des deux noyaux diphényliques. On obtient ainsi un diphénylène-méthane

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \Big\rangle CH^2,$$

identique au fluorène, découvert par M. Berthelot dans le goudron de houille.

Par une autre réaction, mais celle-ci tout à fait secondaire, 1^{mol} de chlorure réagit sur 2^{mol} de diphényle pour former un diphényle-diphényle-méthane

$$C^6H^5 - C^6H^4 - CH^2 - C^6H^4 - C^6H^5.$$

On verra plus loin que, par une méthode différente, le sens de la réaction est différent.

Radicaux acides. — Avec les chlorures acides mono- ou diatomiques, le sens de la réaction est le même, quelle que soit la méthode employée; mais, comme la seconde méthode donne des résultats bien meilleurs que la première, j'étudierai ceux-ci en traitant de cette dernière.

DEUXIÈME MÉTHODE.

Cette méthode consiste simplement à ajouter du sulfure de carbone aux corps mis en réaction. De ce fait, en apparence insignifiant, résulte une grande différence dans les détails ultérieurs de la préparation et même parfois dans les résultats de la réaction.

M. Roux [1] a déjà employé le sulfure de carbone, et M. Elbs [2] a préconisé cette méthode comme générale et décrit avec soin toutes les précautions à prendre et tous les détails de la préparation. Voici comment il propose d'opérer.

Le chlorure d'aluminium, d'un poids égal à celui de l'hydrocarbure, est placé dans un ballon avec un volume de sulfure de carbone égal au volume des réactifs. Le ballon est mis en relation avec un réfrigérant ascendant. On y fait tomber, par petites portions, le mélange, en proportions théoriques, d'hydrocarbure et de composé haloïde. L'acide chlorhydrique ou bromhydrique se dégage immédiatement. Dès que le dégagement cesse, on rajoute une nouvelle quantité du mélange liquide. Quand tout a été introduit, on chauffe légèrement au bain-marie jusqu'à cessation complète de vapeurs acides. On verse alors, avec précaution, dans le ballon refroidi, un peu d'eau pour décomposer le chlorure d'aluminium, on chasse le

---

(1) Roux, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIII, p. 510.

(2) Elbs, *Chemiker Zeitung*, 1883, p. 1428.

sulfure de carbone par un courant de vapeur d'eau, on lave à la soude, puis à l'acide, enfin à l'eau, on sèche et l'on distille, on fait cristalliser. Dans le cas où le produit passe avec la vapeur d'eau, il est bien évident que tout lavage devient inutile.

Je me suis servi de cette méthode sans autre modification que celle-ci : le sulfure de carbone n'est pas mis dans le ballon avec le chlorure d'aluminium, mais il est mélangé au diphényle et au chlorure employés. Cette manière d'opérer est motivée par la nécessité de dissoudre l'hydrocarbure solide et de diminuer la volatilité des chlorures (chlorures d'éthyle, de carbonyle).

Cette méthode présente de grands avantages : elle permet de faire réagir, à chaque instant, les corps en proportions déterminées; on n'a pas besoin de chauffer pour provoquer la fusion des matières premières, et c'est là une condition de succès : la masse ne noircit pas, le chlorure d'aluminium n'altère pas les dérivés formés, et l'on ne trouve pas de ces produits de condensation, de ces matières goudronneuses, dont la présence dans les préparations organiques est toujours à craindre et à éviter.

Mais ces avantages si séduisants sont parfois plus apparents que réels. Comme toutes les méthodes, celle-ci demande à être appliquée à propos et ne dispense pas d'essais parallèles. Elle ne réussit pas toujours et M. Elbs a cité un grand nombre de cas d'insuccès.

Au reste, on peut vérifier si la méthode convient au cas présent, en opérant en petit, dans un simple tube à essai. S'il se produit un dégagement d'acide à froid et si la colo-
ration du mélange est faible, il y aura tout avan
employer le sulfure de carbone et à opérer à fr
dement sera bien meilleur. Mais, même d
bonne marche de la préparation, il ne fa
clure, d'une façon absolue, à un sens géné
entre les deux corps considérés. Nous all

mêmes corps, traités par l'un ou l'autre procédé, peuvent réagir d'une façon différente.

Dérivés méthyliques et éthyliques. — Il n'y a aucun intérêt à insister sur les réactions des chlorures de méthyle et d'éthyle, etc., qui forcément se font dans le même sens que par la première méthode, et réussissent moins bien.

Chlorure de méthylène. — La réaction se fait mal. Même à une vive lumière, il ne se dégage rien à froid ; on est obligé de chauffer vers 45° pendant tout le temps, perdant ainsi les avantages de la méthode. La réaction est lente, et quoique le chlorure de méthylène ait été ajouté en léger excès, le diphényle se retrouve presque intégralement ; il ne s'est pas fait trace de fluorène, et le seul produit distillable et cristallisable que j'aie retiré d'une masse goudronneuse est le *diphényle-diphényle-méthane* $CH^2(C^6H^4C^6H^5)^2$.

Ainsi, il a suffi de la présence d'un corps inerte comme le sulfure de carbone pour modifier considérablement l'aptitude réactionnelle du chlorure de méthylène. Sans sulfure de carbone, ce corps réagit principalement sur une seule molécule d'hydrocarbure ; en dissolution sulfocarbonique, il réagit sur 2^{mol} et donne un produit deux fois plus condensé. On a, dans le premier cas,

$$CH\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + \begin{array}{c}C^6H^5\\|\\C^6H^5\end{array} = CH^2\begin{cases}C^6H^4\\|\\C^6H^4\end{cases} + 2HCl$$

et, dans le second cas,

$$CH^2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + \begin{array}{c}C^6H^5C^6H^5\\ \\C^6H^5C^6H^5\end{array} = CH^2\begin{cases}C^6H^4C^6H^5\\C^6H^4C^6H^5\end{cases} + 2HCl.$$

Chlorure d'acétyle. — Les chlorures des radicaux acides réagissent avec une facilité et une netteté remarquables sur le diphényle en présence de chlorure d'aluminium et de sulfure de carbone.

Au point de vue que nous envisageons maintenant, le sens de la réaction, il y a peu de chose à dire sur l'action du chlorure d'acétyle, qui se fait comme on devait le prévoir : il se forme du *diphényle-méthyle-carbonyle*

$$C^6H^5C^6H^5 + CH^3COCl = HCl + CH^3COC^6H^4C^6H^5.$$

Alors que, en l'absence du sulfure de carbone, on obtenait un produit brut noir, goudronneux, dont il était difficile de retirer un produit pur avec un bon rendement, la réaction se fait maintenant très nettement et sans produits de condensation. Il n'est besoin de chauffer qu'à la fin, quand toute la matière a été introduite dans le ballon.

J'ai vérifié que, par l'une ou l'autre méthode, la réaction est la même. Il n'y a donc pas à hésiter dans le choix du procédé.

Chlorure de carbonyle. — Par les deux méthodes, les résultats sont les mêmes, la réaction est simple, il se fait un seul et même corps, le *diphényle-diphényle-carbonyle* $C^6H^5C^6H^4COC^6H^4C^6H^5$; mais, tandis que, par la première méthode, les $\frac{4}{5}$ du diphényle n'entrent pas en réaction et se retrouvent inaltérés, par la seconde, le diphényle se transforme *intégralement* en diphényle-diphényle-carbonyle; le rendement est théorique :

$$2C^6H^5C^6H^5 + COCl^2 = CO(C^6H^4C^6H^5)^2 + 2HCl.$$

Le chlorure de méthylène CH^2Cl^2 ayant donné dans un cas le fluorène

$$\begin{matrix} C^6H^4 \diagdown \\ | \quad\quad CH^2, \\ C^6H^4 \diagup \end{matrix}$$

on aurait pu supposer que, par une réaction parallèle, le chlorure de carbonyle $COCl^2$ fournirait la diphénylène-acétone

$$\begin{matrix} C^6H^4 \diagdown \\ | \quad\quad CO. \\ C^6H^4 \diagup \end{matrix}$$

Il n'en est rien; par aucun procédé, je n'ai pu trouver trace de ce composé : toujours le chlorure de carbonyle a réagi sur 2^{mol} de diphényle.

Je n'ai pas observé non plus la formation du *chlorure de l'acide diphényle carbonique*

$$C^6H^4(COCl)—C^6H^5$$

qui eût donné, par l'eau, l'acide $C^6H^5C^6H^4COOH$.

COMPARAISON DES DEUX MÉTHODES.

L'action des chlorures des radicaux diatomiques, chlorure de méthylène, chlorure de carbonyle, fait ressortir l'importance de la manière d'opérer. On a vu changer, suivant la méthode, avec le chlorure de méthylène, la nature des produits résultants, et le rendement avec le chlorure de carbonyle. On a vu, en outre, qu'il y avait tout avantage à employer la première méthode pour les chlorures alcooliques, la seconde pour les chlorures acides. Pour ces derniers, la méthode au sulfure de carbone donne des résultats excellents, que l'on n'obtient dans aucun cas avec la première méthode.

Sans chercher à donner l'explication de ces différences, on peut dire qu'à mesure que le chlorure mis en réaction devient plus électronégatif, la première méthode devient plus mauvaise, la seconde plus satisfaisante. Les chlorures ont été étudiés précisément dans cet ordre; le chlorure de méthylène représente à peu près le terme de la série où la deuxième méthode commence à devenir applicable; mais, d'autre part, c'est ce chlorure qui a donné l'exemple de la plus grande différence, non pas dans le rendement, mais dans le sens de la réaction.

Le choix du procédé n'est donc pas indifférent et influe sur la quantité et sur la nature des produits obtenus.

Dans tous les cas, comme on va le voir, les dérivés monosubstitués appartiennent à la série *méta*.

RADICAUX ALCOOLIQUES.

DÉRIVÉS MÉTHYLIQUES.

Tous les produits étudiés ont été obtenus, suivant la première méthode, par l'action du chlorure de méthyle sur le diphényle fondu, en présence du chlorure d'aluminium. La réaction se fait facilement, même avec un poids de chlorure métallique égal au $\frac{1}{25}$ de celui du diphényle, mais les meilleures proportions sont :

Diphényle	15
Chlorure d'aluminium	1

Le ballon est placé dans un bain d'eau. Un tube amène le chlorure de méthyle qui s'est séché sur de l'acide sulfurique. Un second tube s'élève verticalement, se recourbe et plonge de 12^{cm} à 15^{cm} dans une éprouvette contenant du mercure. Au sortir de cette éprouvette, le gaz chlorhydrique se rend dans un petit ballon contenant de l'eau et taré. L'augmentation de poids de ce ballon indique la marche de l'opération. Dès que la réaction commence, on cesse de chauffer. Il convient de ne pas faire passer le chlorure de méthyle trop longtemps ; on aurait des homologues supérieurs en trop grande quantité. Le mieux est d'arrêter l'opération quand le poids de l'acide chlorhydrique dégagé est égal au double du poids du chlorure d'aluminium. Le produit brut est jeté dans l'eau froide. Il se sépare à l'état mi-solide, mi-liquide. On agite le tout avec de la benzine qui dissout les produits organiques, on sèche, on chasse la benzine au bain-marie et l'on distille.

Ces hydrocarbures, à points d'ébullition très élevés et très voisins, ne différant en moyenne que de 10° à 15°,

se séparent difficilement à la distillation fractionnée.

N'ayant pas particulièrement en vue l'étude des dérivés méthylés du diphényle, je me suis borné à isoler les deux premiers termes seulement, mais je vais donner quelques détails sur l'action de la chaleur sur le produit total.

On sépare d'abord des fractions de 10° en 10°. Les portions bouillant jusqu'à 260° sont solides; celles de 270° à 340° sont liquides ; les portions supérieures sont solides et distillent jusqu'à 460°. Il reste presque toujours un résidu.

La fraction 250°-260° est du diphényle presque pur ; elle constitue du tiers à la moitié du produit total. La portion 260°-270° laisse bientôt déposer des cristaux de diphényle qui sont séparés du reste liquide, et ces deux parties sont traitées à part.

On procède un grand nombre de fois à des distillations fractionnées sur les produits liquides ; et, en resserrant de 5° en 5° les points d'ébullition, dès le septième fractionnement, on arrive à séparer le *monométhyle-diphényle* $C^{12}H^9, CH^3$, bouillant à 272°-277°, et le *diméthyle-diphényle* $C^{12}H^8, (CH^3)^2$, bouillant à 284°-290°, tous deux limpides et incolores après distillation sur le sodium, restant encore liquides à — 21°.

Les fractions liquides supérieures à 310° s'altèrent, mais en se transformant en produits définis, à mesure que le nombre et la durée des distillations augmentent; elles bouillent à des températures de plus en plus élevées, et le produit distillé ne tarde pas à se prendre en cristaux dans le récipient. La fraction qui bouillait d'abord à 330°-340° est la première à se solidifier, et, si l'on redistille les cristaux, la majeure partie passe vers 400°. Puis la même transformation se produit sur les fractions 320°-330° et enfin 310°-320°. Ces produits d'altération, soumis à des cristallisations fractionnées dans l'alcool méthylique, se séparent facilement en deux hydrocarbures.

Le premier, le moins abondant, est très soluble dans l'alcool; il fond à 85° et bout à 365°-370°. Il cristallise en beaux prismes. Ces caractères appartiennent à l'*isodiphénylbenzine*

$$C^6H^5C^6H^4C^6H^5,$$

et cette identité est confirmée par l'analyse suivante :

	gr
Matière	0,2585
Eau	0,146
Acide carbonique	0,8905

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{14}$.
C	93,95	93,92
H	6,27	6,08

Le second produit, beaucoup plus abondant, presque insoluble dans l'alcool même bouillant, fond à 205° et bout à 400°-410°. C'est un isomère du précédent, la *paradiphénylbenzine*.

Ces deux corps se forment réellement pendant les distillations et ne proviennent pas de l'action du chlorure d'aluminium sur les carbures au cours de la préparation. La variation des points de fusion et d'ébullition, pendant les fractionnements successifs, le prouve déjà ; l'analyse achève de donner cette conviction. En effet, si l'on détermine la composition moyenne d'un même produit, en en faisant l'analyse après chaque distillation, on voit la teneur en carbone s'élever peu à peu : on trouve d'abord 93,16 pour 100, puis 93,50, enfin 93,95. D'ailleurs, on observe un dégagement de gaz combustibles sous l'action d'une chaleur prolongée.

Il est bien évident que les mêmes diphénylbenzines se formeront davantage encore dans la distillation des fractions supérieures à 340°. En résumé, l'isodiphénylbenzine

a été trouvée dans les portions distillant d'abord de 340° à 380°, la paradiphénylbenzine dans les portions 320°-410°.

Monométhyle-diphényle $C^6H^5\dot{C}^6H^4CH^3$.

Retiré des premières fractions liquides, ce corps bout à 272°-277°. C'est un liquide incolore, mobile, réfractant assez fortement la lumière. Sa densité, prise à 0°, est de 1,031. Il est soluble, en général, dans les dissolvants organiques, et particulièrement dans l'alcool méthylique et dans l'acétone.

Analyses.

		gr
I.	Matière	0,311
	Eau	0,210
	Acide carbonique	1,058
II.	Matière	0,273
	Eau	0,184
	Acide carbonique	0,927

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{13}H^{12}$.
C	92,77	92,60	92,85
H	7,50	7,48	7,15

La position du groupe CH^3 était facile à déterminer, car on connaît d'une façon précise les trois acides diphénylemonocarboniques, dont les points de fusion diffèrent de 50°.

Le permanganate de potassium, en solution neutre ou alcaline, n'attaque cet hydrocarbure ni à froid ni à chaud, même par un contact prolongé. Il en est de même, d'ailleurs, de l'homologue supérieur. Des dérivés mono- et diméthyliques, abandonnés à froid pendant sept mois, ou à chaud pendant huit jours, en présence d'une solution concentrée de permanganate, sont demeurés inaltérés. L'acide azotique ne convient pas; il y a bien oxydation, mais il

semble qu'il se forme en même temps un peu de dérivé nitré, car le produit obtenu se décompose facilement par la chaleur. L'acide chromique en solution acétique donne d'excellents résultats. L'acide obtenu fond à 160°-161°, point de fusion de l'acide métadiphényle-carbonique. Le carbure est donc le *métaméthyldiphényle,* isomère du paracrésylphényle de M. Carnelly, le seul dérivé méthylé du diphényle connu avec certitude jusqu'à présent.

Le métacrésylphényle a été traité par le brome (1^{mol}) à 150° en vase ouvert. Il se dégage de l'acide bromhydrique, et le brome, avidement absorbé, se substitue dans la chaîne latérale, comme le prouvent les réactions du produit formé.

Ce composé bromé, brut, a une consistance butyreuse; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, non distillable sans décomposition. La vapeur d'eau ne l'entraîne pas.

Traité par la potasse alcoolique bouillante, il ne tarde pas à se dissoudre; la réaction est énergique et l'ébullition se continue, même quand on retire le feu. Au bout d'une heure d'ébullition, on chasse l'alcool au bain-marie, et le produit organique formé est séparé du bromure de potassium par l'éther, et purifié par distillation avec la vapeur d'eau.

C'est un liquide jaune clair, sirupeux, plus lourd que l'eau, très soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool. Son mode de production, ainsi que sa composition centésimale, doivent le faire considérer comme l'éther oxéthylique du méthyldiphényle

$$C^6H^5C^6H^4CH^2OC^2H^5.$$

Analyse.

Il ne renferme pas de brome.

	gr
Matière	0,198
Eau	0,137
Acide carbonique	0,616

	Trouvé.	Calculé pour $C^{15}H^{16}O$.
C	84,84	84,90
H	7,69	7,54

Le dérivé méthylique correspondant

$$C^6H^5C^6H^4CH^2OCH^3$$

s'obtient par un procédé analogue. On traite une partie de méthyldiphényle bromé $C^{12}H^9CH^2Br$ par une partie de potasse et 6 parties d'alcool méthylique pur. La réaction se fait avec dégagement de chaleur. On maintient l'ébullition pendant une heure : toute la matière organique se trouve alors dissoute, sauf quelques traces d'un corps résineux noir, qui est sans doute un produit de substitution bromée dans le noyau aromatique. On sépare l'éther méthylique comme dans le cas précédent et on le distille avec l'eau. D'une tension de vapeur plus forte que son homologue supérieur, il passe plus facilement que lui avec la vapeur d'eau.

Cet éther $C^6H^5C^6H^4CH^2OCH^3$ est à peine coloré en jaune paille. C'est un liquide sirupeux, très légèrement plus lourd que l'eau. Son odeur aromatique est singulière et n'est pas désagréable.

Analyse.

	gr
Matière	0,2555
Acide carbonique	0,792
Eau	0,189

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{14}O$.
C	84,54	84,84
H	8,11	8,07

Ce corps, traité par le gaz iodhydrique sec, suivant

l'excellente méthode de M. Silva [1], m'a donné l'alcool *phénylbenzylique*

$$C^6H^5C^6H^4CH^2OH,$$

que je n'avais pu préparer par aucun moyen en partant directement du méthyldiphényle bromé.

L'éther $C^{12}H^9, CH^2OCH^3$ a été dissous dans le sulfure de carbone et traité à 0° par un courant d'acide iodhydrique sec. L'absorption est lente et, même après un contact prolongé, quoique la quantité d'acide iodhydrique ait été strictement mesurée, on constate qu'une notable proportion de ce réactif n'est pas entrée en réaction. On distille le sulfure de carbone au bain-marie, et l'on se débarrasse de l'éther qui pourrait être resté inaltéré par distillation avec la vapeur d'eau. L'alcool cherché reste comme résidu, mais il est encore coloré et impur. Pour achever de le purifier, on le traite par l'éther de pétrole, dans lequel il est peu soluble, il est vrai, mais qui sépare immédiatement une résine noire, dure, cassante, absolument insoluble. L'éther de pétrole abandonne par évaporation l'alcool phénylbenzylique $C^6H^5C^6H^4CH^2OH$. C'est un corps excessivement sirupeux, sans odeur, sans saveur, plus lourd que l'eau, soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther. Abandonné pendant huit jours dans l'air sec, il présente des indices de cristallisation, puis peu à peu se transforme en cristaux.

Analyse.

	gr
Matière	0,310
Acide carbonique	0,959
Eau	0,1895

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{12}O$.
C	84,38	84,78
H	6,79	6,50

(1) Silva, *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 325.

Pour oxyder le bromométhyldiphényle, j'ai eu recours à l'artifice imaginé par MM. Lauth et Grimaux pour transformer le chlorure de benzyle en essence d'amandes amères. 1 partie du corps bromé est traitée par 1 partie et demie d'azotate de cuivre et 10 parties d'eau. On entretient l'ébullition pendant quinze heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. L'azotate de cuivre se dissocie peu à peu; il se dégage de très légères vapeurs rutilantes. Après refroidissement, la solution aqueuse est décantée, et la matière organique insoluble est traitée à chaud par la potasse; la solution alcaline, neutralisée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer un corps blanc, ne contenant ni brome, ni azote, fondant à 161° et qui n'est autre que l'acide métadiphényle-carbonique.

Analyse.

Matière	gr 0,169
Eau	0,0995
Acide carbonique	0,487

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{9}, CO^{2}H$.
C	78,59	78,78
H	5,87	5,55

J'ai observé que, dans la préparation, du diphényle se sublimait dans le réfrigérant, indice d'une décomposition de l'acide diphényle-carbonique.

Ce procédé d'oxydation par l'azotate de cuivre présente l'avantage de ne pas donner de dérivé nitré. MM. Lauth et Grimaux ont observé que le chlorure de benzyle, oxydé par l'acide azotique, donne, outre l'acide benzoïque, de l'acide nitrobenzoïque. On a vu que le méthyldiphényle, oxydé de la même façon, avait fourni un acide impur, renfermant probablement un composé nitré.

Diméthyldiphényle $C^{12}H^{8}(CH^{3})^{2}$.

Ce second dérivé du diphényle est un liquide incolore, mobile, moins soluble que le précédent dans l'alcool méthylique. Il bout à 284°-290°. Sa densité, prise à 0°, est de 1,025. Ainsi la densité des homologues diminue quand le nombre des chaînes latérales augmente. Si l'on calcule la densité qu'aurait à 0° le diphényle liquide, en admettant encore exacte à cette température la formule de R. Schiff (¹)

$$D_t = 0{,}99606 - 0{,}000814(t - 70{,}5) - 0{,}0000005(t - 70^\circ{,}5)^2,$$

on trouve pour l'hydrocarbure primitif $D_0 = 1{,}0823$, ce qui donne la suite

Diphényle liquide...........	$D_0 = 1{,}0823$
Monométhyldiphényle	$D_0 = 1{,}031$
Diméthyldiphényle	$D_0 = 1{,}025$

Le diphényle diméthylé a donné à l'analyse les résultats suivants :

Analyses.

		gr
I.	Matière........................	0,243
	Eau.............................	0,1705
	Acide carbonique	0,821
II.	Matière	0,199
	Eau....	0,148
	Acide carbonique	0,672

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{14}H^{14}$.
C...........	92,14	92,09	92,30
H...........	7,79	7,80	7,69

Le petit nombre d'acides diphényle-dicarboniques connus jusqu'à présent ne permet pas de déterminer avec cer-

(¹) R. Schiff, *Liebig's Ann.*, t. CCXXIII, p. 262.

titude la constitution de ce diméthyldiphényle. Mais il est facile de montrer qu'il n'est identique à aucun de ses isomères étudiés jusqu'ici.

2^{gr} ont été traités en solution acétique chaude par 3^{gr} d'acide chromique. L'oxydation va facilement jusqu'à la destruction complète de la molécule. J'ai pu cependant isoler un acide infusible, non sublimable, qui ne peut être identique à aucun des deux acides diphényle-dicarboniques infusibles actuellement connus. En effet, l'un de ces acides (*dipara*) correspond au diparadicrésyle solide (F. 121°), et l'autre (*orthopara*) est sublimable. Comme le dérivé monosubstitué est en *méta*, on peut supposer que le diméthyldiphényle doit renfermer au moins une fois le groupe CH^3 dans la même position. Or, il ne peut être ni

$$\begin{array}{l} C^6H^4CH^{3}_{(3)} \\ | \\ C^6H^4CH^{3}_{(2)} \end{array}$$

(l'acide fond à 216°), ni

$$\begin{array}{l} C^6H^4CH^{3}_{(3)} \\ | \\ C^6H^4CH^{3}_{(3)} \end{array}$$

(l'acide fond à 193°).

Il ne reste donc plus, par exclusion, que l'une ou l'autre des formules

$$\begin{array}{l} C^6H^4CH^{3}_{(4)} \\ | \\ C^6H^4CH^{3}_{(3)} \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ C^6H^3(CH^3)^2 \end{array}$$

DÉRIVÉS ÉTHYLIQUES.

On a vu que, par la première méthode, les éthyldiphényles peuvent être obtenus au moyen du chlorure d'éthyle, de l'éthylène ou du bromure d'éthyle, et que c'est ce dernier réactif qui donne le meilleur rendement. Je me borne à quelques indications sommaires sur la disposition des appareils.

Le chlorure d'éthyle, renfermé dans un flacon taré, for-

tement bouché, s'en dégageait par un bon robinet et se rendait dans le ballon contenant le diphényle et le chlorure d'aluminium. On chauffait pendant toute la durée de l'opération. La pression additionnelle de mercure était supprimée. Les proportions employées étaient les suivantes :

	Parties.
Diphényle	10
Chlorure d'aluminium	5
Chlorure d'éthyle	6

Pour l'éthylène, l'appareil représente à peu de chose près le dispositif décrit par M. Istrati [1]. Un grand ballon, placé au bain de sable, contient 150^{gr} d'alcool et 750^{gr} d'acide sulfurique, et une trace de vaseline pour empêcher de mousser. Ce mélange est renouvelé une fois. L'éthylène passe successivement dans deux grands flacons laveurs à potasse, deux flacons à acide sulfurique, et un flacon vide communiquant, d'une part avec une éprouvette à mercure, d'autre part avec le ballon contenant 310^{gr} de diphényle et 70^{gr} de chlorure d'aluminium. L'appareil se termine par un flacon vide et l'éprouvette à mercure. Deux pinces permettent d'isoler le ballon à réaction. La pince du tube d'entrée n'est ouverte que lorsque tout l'air est chassé. Le bain-marie où plonge le ballon est chauffé tout le temps. Si le courant gazeux n'est pas trop rapide, l'absorption est complète, il ne se dégage aucun gaz.

L'appareil pour la préparation au bromure d'éthyle est réduit à la plus grande simplicité. C'est l'appareil ordinaire déjà décrit, c'est celui qui va servir exclusivement dans toutes les préparations ultérieures.

Dans le ballon placé au bain d'eau, on met 10 parties de diphényle et 1 partie de chlorure d'aluminium. Dans

---

(1) Istrati, *Thèse*, Paris; 1885.

l'entonnoir soufflé on place 8 parties de bromure d'éthyle. Un simple tube vertical surmonte et termine l'appareil. On chauffe au commencement de l'opération seulement. Quand la moitié du bromure d'éthyle est ajoutée, on introduit une dernière partie de chlorure d'aluminium. Enfin, lorsque tout l'éther bromhydrique a été mis en réaction, on chauffe jusqu'à cessation complète de dégagement de vapeur, ce qui demande une ou deux heures, et l'on verse dans l'eau.

Le produit brut, liquide, presque incolore, est traité comme à l'ordinaire. Il se scinde facilement dès les premières distillations : on obtient une fraction 280°-290° renfermant le *monoéthyldiphényle* $C^6H^5C^6H^4C^2H^5$ et une fraction 300°-310° contenant le dérivé diéthylique. Les fractions supérieures se décomposent par les distillations prolongées, comme les composés méthyliques; il se forme également les deux diphénylbenzines *iso* et *para*.

Monoéthyldiphényle $C^6H^5C^6H^4C^2H^5$.

Distillé sur le sodium, le monoéthyldiphényle est un liquide incolore, mobile, bouillant à 283°-284° sous une pression de 763mm, et à 286°-288° sous une pression de 774mm; la densité, prise à 0°, est de 1,043.

Analyses.

		gr
I.	Matière	0,220
	Eau	0,154
	Acide carbonique	0,744
II.	Matière	0,213
	Eau	0,1465
	Acide carbonique	0,7215

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{14}H^{14}$.
C	92,23	92,38	92,30
H	7,77	7,65	7,70

L'oxydation de l'éthyldiphényle (2gr) en solution acétique par l'acide chromique (5gr) n'est pas régulière. Quoique l'acide chromique ait été mis en quantité théorique, une partie de l'hydrocarbure échappe à l'oxydation. Il est probable qu'une notable proportion de l'oxydant est employée à brûler complètement une partie du produit et qu'il n'en reste plus pour l'oxydation normale de tout le reste. Pour séparer l'acide formé de l'hydrocarbure en excès, j'ai versé la masse dans l'eau; la matière organique précipitée, séparée par le filtre, a été dissoute dans l'éther, et la solution éthérée agitée avec de la soude caustique. L'acide seul passe dans la solution alcaline, d'où il est facilement retiré. Cet acide fond à 161°. Le composé éthylique est donc, comme le méthyldiphényle, un dérivé *méta*.

Ayant remarqué que, dans l'oxydation, le dégagement d'acide carbonique ne se produisait qu'après l'addition d'une certaine quantité d'acide chromique, j'ai répété l'expérience en arrêtant l'addition d'oxydant dès que le dégagement gazeux commençait à se produire. En recueillant la matière organique et la distillant, j'ai pu isoler les traces d'un corps fondant à 121°, présentant l'odeur de l'acétyldiphényle $C^6H^5C^6H^4COCH^3$. L'éthyldiphényle, par une oxydation ménagée, se comporte donc comme l'éthylbenzine $C^6H^5CH^2CH^3$, qui se transforme de la même manière en méthylbenzoyle

$C^6H^5COCH^3$ (1)

$$C^6H^5C^6H^4CH^2CH^3 + O^2 = H^2O + C^6H^5C^6H^4COCH^3.$$

Le brome se substitue facilement à 180° dans la méta-éthyldiphényle, avec dégagement d'acide bromhydrique. Le produit brut cristallise par refroidissement. En le

(1) Friedel et Balsohn, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXII, p. 615.

lavant à l'éther, on obtient des cristaux parfaitement blancs, fondant à 102°-103°, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps perd de l'acide bromhydrique par la potasse alcoolique ou par une simple élévation de température à 320°. Le dosage du brome montre que c'est un *éthyldiphényle dibromé* $C^{14}H^{12}Br^2$:

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{12}Br^2$.
Brome........	48,09	48,48

Diéthyldiphényle $C^{12}H^8(C^2H^5)^2$.

Le diéthyldiphényle est, après distillation sur le sodium, un liquide incolore, bouillant à 304°-310°. La densité, prise à 0°, est de 0,999. Les densités des dérivés éthyliques présentent des variations de même ordre que celles des dérivés méthyliques :

		Différences.
Diphényle liquide.........	$D_0 = 1,0823$	0,0393
Monoéthyldiphényle.......	$D_0 = 1,043$	0,044
Diéthyldiphényle..........	$D_0 = 0,999$	

On remarquera que le monoéthyldiphényle a une densité légèrement plus forte, 1,043, que son isomère, le diméthyldiphényle, 1,031.

Analyses :

		gr
I.	Matière........................	0,224
	Eau............................	0,169
	Acide carbonique................	0,750
II.	Matière........................	0,163
	Eau............................	0,125
	Acide carbonique................	0,546

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^{16}H^{18}$.
C.........	91,30	91,35	91,42
H.........	8,38	8,52	8,58

2^{gr} de diéthyldiphényle ont été oxydés en solution acétique par 8^{gr} d'acide chromique. Les résultats sont les mêmes qu'avec le diméthyldiphényle : l'acide obtenu est infusible, non sublimable, et les raisonnements faits précédemment sur la constitution de cet hydrocarbure sont applicables au diéthyldiphényle.

DÉRIVÉS MÉTHYLÉNIQUES.

On sait que, par la première méthode, le chlorure de méthylène donne du diphénylène-méthane et très peu de diphényldiphénylméthane; par le second, exclusivement ce dernier corps.

Diphénylméthane $C^{13}H^{10}$.

Dans 15 parties de diphényle fondu et mélangé de 1 partie de chlorure d'aluminium, on fait tomber goutte à goutte 10 parties de chlorure de méthylène absolument pur, bouillant à 40°-42°. La réaction se continue sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Quand tout le chlorure de méthylène est ajouté, on chauffe à 40° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. La masse est projetée dans l'eau, dissoute dans la benzine, séchée et distillée. On retrouve une grande partie du diphényle, puis le thermomètre monte rapidement vers 300°. La fraction 300°-310°, simplement lavée à l'alcool, fournit un corps parfaitement blanc, qui présente tous les caractères d'un corps pur. Il a été identifié au fluorène de M. Berthelot, ou diphénylène-méthane

$$\begin{array}{l} C^6H^4 \diagdown \\ \mid \qquad\quad CH^2 \\ C^6H^4 \diagup \end{array}$$

par les propriétés suivantes : il fond à 113° et bout à 300°-305°. Le brome le transforme à froid, dans le sulfure de carbone, en un dérivé bibromé fusible à 166°. M. Bar-

bier a trouvé 167° avec le fluorène du goudron de houille. Ce dérivé bromé, traité de nouveau par le brome à chaud, se transforme en fluorène tribromé fusible à 161° (Barbier, même point de fusion).

Le fluorène du goudron a été observé et traité de même, et les caractères de l'hydrocarbure et de ses dérivés ont été reconnus identiques à ceux des produits de synthèse. Les cristaux, examinés au microscope, présentent le même aspect.

On sait que le fluorène a déjà été obtenu par réduction de la diphénylène-acétone

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \!\!>\! CO,$$

dont la synthèse n'a pas encore été faite, ou par pyrogénation du diphénylméthane $CH^2(C^6H^5)^2$.

Entre le diphényle, bouillant à 254°, et le fluorène, rien ne passe à la distillation; mais, dans les fractions distillant de 310° à 380°, passe un peu de diphényle-diphényle-méthane. Il reste un fort résidu de produits de condensation.

Diphényle-diphényle-méthane

$C^6H^5CH^4CH^2C^6H^4C^6H^5$.

Cet hydrocarbure s'obtient, à l'exclusion du fluorène, si l'on fait réagir les mêmes corps en présence de sulfure de carbone. Mais la réaction est difficile et lente. Il faut chauffer à 45°, même sous l'influence des rayons solaires.

Le rendement est détestable. Ce corps est accompagné de produits goudronneux.

Le *diphényle-diphényle-méthane,* ou plutôt le *diphénylphénylène-méthane* $CH^2(CH^4C^6H^5)^2$, obtenu par distillation du produit brut, fond à 161° et bout à 360°.

On le voit, le chlorure de méthylène se trouve, pour ainsi dire, à la limite d'application de l'une ou l'autre méthode. Les chlorures précédemment employés réagissaient bien par la première méthode; pour les chlorures dont nous allons connaître les dérivés diphényliques, la seconde méthode sera préférable.

RADICAUX ACIDES.

DÉRIVÉ ACÉTYLÉ.

Le chlorure d'aluminium exerçant, comme l'a montré M. Combes, une action sur le chlorure d'acétyle seul, j'ai eu soin de mettre toujours un excès de ce réactif.

Si l'on verse peu à peu 12 parties de chlorure d'acétyle dans 10 parties de diphényle fondu mélangé de 5 parties de chlorure d'aluminium, il se dégage de l'acide chlorhydrique; le produit est noir, même après agitation avec l'eau. La dissolution dans la benzine laisse, par évaporation du dissolvant, une masse sirupeuse, d'un noir peu séduisant, qui cependant donne un produit blanc et cristallin à la première distillation, passant entre 310° et 340°. Il reste un abondant résidu visqueux dégageant, par la chaleur, de l'eau et des gaz combustibles.

Il n'en est pas de même si l'on emploie le sulfure de carbone. Voici comment j'ai opéré :

Le ballon contient 245^{gr} de chlorure d'aluminium. On dissout, dans 400^{gr} de sulfure de carbone, 245^{gr} de diphényle et 300^{gr} de chlorure d'acétyle. Ce mélange liquide est introduit peu à peu dans le ballon au moyen d'un entonnoir à robinet. La réaction se déclare d'elle-même à froid. Quand tout le liquide a été ajouté, on chauffe légèrement jusqu'à disparition complète du gaz chlorhydrique. On laisse refroidir, on ajoute un peu d'eau pour décomposer le chlorure d'aluminium, on chasse le sulfure de carbone au bain-marie, on lave à la soude faible, on sèche

et l'on distille. Au second fractionnement, on recueille ce qui passe de 320° à 330° et l'on fait cristalliser dans l'acétone. Les cristaux sont essorés sur une plaque de porcelaine poreuse et séchés dans le vide.

L'*acétyle-diphényle* ou *diphényle-méthyle-carbonyle* $C^6H^5C^6H^4COCH^3$ est un beau corps blanc, fondant à 121°, bouillant à 325°-327°. Il est en prismes courts se terminant par des pointes, ce qui donne aux cristaux l'apparence de fuseaux. Son odeur rappelle, mais avec moins d'intensité, celle du méthyle-benzoyle. Il est très soluble dans l'alcool, l'acétone, etc. Sa vapeur, chauffée très peu au-dessus du point d'ébullition, se décompose avec formation d'eau.

Analyse :

	gr
Matière	0,208
Eau	0,119
Acide carbonique	0,6535

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{12}O$.
C	85,55	85,71
H	6,35	6,12

On a vu que ce corps se forme par oxydation ménagée de l'éthyldiphényle.

2^{gr} d'acétyldiphényle ont été traités en solution acétique par 4^{gr} d'acide chromique. L'oxydation se fait bien, et l'on obtient, en jetant la masse dans l'eau, un beau précipité, qui est dissous dans l'éther. La solution éthérée, agitée avec de la soude, abandonne son acide à celle-ci. On précipite par l'acide chlorhydrique, et l'acide, mis en liberté, fond à 161°.

L'acétyldiphényle est, par suite, un dérivé *méta*, comme tous les dérivés monosubstitués obtenus dans ce travail.

La fonction acétonique de ce corps est prouvée par sa facile transformation en alcool.

L'amalgame de sodium réduit l'acétyldiphényle en solution alcoolique concentrée, et l'on obtient facilement le *diphénylméthylcarbinol*

$$C^6H^5 - C^6H^4 - CH, OH - CH^3,$$

fondant à 85°-86°, très soluble dans l'alcool, non distillable. C'est une agglomération confuse de petits cristaux.

Analyse :

	gr
Matière	0,232
Eau	0,167
Acide carbonique	0,721

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{14}O$.
C	84,75	84,84
H	7,99	7,77

DÉRIVÉ DU CARBONYLE.

La *diphényldiphényle-acétone,* ou plutôt le *diphénylphénylène-carbonyle*

$$CO \begin{cases} C^6H^4C^6H^5 \\ C^6H^4C^6H^5 \end{cases},$$

a été obtenu, par M. Weiler, par un procédé long et pénible qui ne permet pas d'en avoir des quantités notables.

M. Weiler [1] oxydait le diphényl-phénylène-méthane

$$CH^2 \begin{cases} C^6H^4C^6H^5 \\ C^6H^4C^6H^5 \end{cases},$$

obtenu lui-même par l'action du méthylal $CH^2(OCH^3)^2$ sur le diphényle en présence d'acide sulfurique.

---

[1] WEILER, *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. VI, p. 1181.

L'action du chlorure de carbonyle en présence du chlorure d'aluminium sur le diphényle rend la préparation de cette acétone très facile.

Par la première méthode, on n'a qu'un rendement de 20 pour 100 ; mais, comme on a fort peu de résidu et que le diphényle qui n'a pas réagi se retrouve intact, ce serait déjà un assez bon mode de préparation. Mais, en présence de sulfure de carbone, le rendement est théorique, ou tout au plus retrouve-t-on un centième de diphényle qui ne soit pas entré en réaction, et l'on n'a aucun produit de condensation supérieure.

Comme le chlorure de carbonyle est très énergique, il est bon, pour éviter une trop forte élévation de température au commencement de l'expérience, de délayer préalablement le chlorure d'aluminium dans du sulfure de carbone. C'est la disposition recommandée dans tous les cas par Elbs, et que je n'ai employée que cette fois par exception. On eût pu tout aussi bien ajouter peu à peu le chlorure d'aluminium, mais c'eût été moins commode, et d'ailleurs un excès de chlorure d'aluminium est inoffensif et n'attaque pas les produits formés.

On place donc dans le ballon à réaction 150^{gr} de chlorure d'aluminium et 250^{gr} de sulfure de carbone. On fait à part un mélange de 150^{gr} de diphényle, 100^{gr} de chlorure de carbonyle $COCl^2$ et 200^{gr} de sulfure de carbone, et l'on verse peu à peu ce liquide mixte dans le ballon au moyen d'un entonnoir à robinet. L'acide chlorhydrique se dégage immédiatement à froid. Au bout de deux heures, tout le liquide étant introduit, on plonge le ballon dans l'eau tiède. Le dégagement d'acide chlorhydrique continue pendant trois quarts d'heure.

Après refroidissement, on verse peu à peu 100^{cc} d'eau. On distille le sulfure de carbone au bain-marie dans un courant de vapeur, on lave le résidu solide et blanc avec 6^{lit} à 8^{lit} d'eau. Il est inutile de laver à la soude. On fait

digérer le produit avec de la benzine froide pour entraîner le diphényle, s'il y en a, et l'on dissout la masse dans la benzine bouillante. Les cristaux qui se déposent par refroidissement sont enchevêtrés et comme feutrés. On les redissout dans l'acétone bouillante, d'où le corps se sépare absolument pur : les premiers comme les derniers cristaux, déposés par une évaporation lente poussée jusqu'à siccité, ont le même point de fusion.

Le *diphénylphénylène-carbonyle*

$$C^6H^5C^6H^4COC^6H^4C^6H^5$$

est en cristaux microscopiques fondant à 229°. Il est très soluble dans l'acétone, dans la benzine, dans le chloroforme, très peu soluble dans l'éther de pétrole et dans l'alcool. Les cristaux qui se déposent par refroidissement de ce dernier dissolvant sont en lames micacées très électrisables par le frottement, s'attachant à la baguette de verre.

Ce corps présente une inaptitude remarquable à entrer en réaction.

Traité à froid par un grand excès de brome dans le sulfure de carbone, il n'est pas attaqué au bout de sept mois.

1^{gr}, abandonné cinq heures à froid dans un mélange de 10^{cc} d'acide sulfurique et 10^{cc} d'acide azotique fumant, n'est pas modifié, et la réaction est encore nulle à 100°. Chauffé dix heures en dissolution dans l'acide acétique cristallisable avec quatre fois la quantité théorique d'acide azotique, il reste inaltéré.

Traité par la potasse fondante, il se transforme en diphényle et acide *paradiphénylcarbonique*, fondant à 217°-218°,

$$C^6H^5-C^6H^4-CO-C^6H^4-C^6H^5+KOH$$
$$=C^6H^5-C^6H^4-COOK+C^6H^5-C^6H^5.$$

La réduction même en est difficile. L'acide sulfurique et le zinc en présence d'alcool, l'acide acétique et le zinc à

chaud, l'ébullition avec la potasse et le zinc ne parviennent pas à l'hydrogéner. Il faut, pour le réduire, le dissoudre dans un mélange de benzine et d'alcool et le traiter par un grand excès d'amalgame de sodium, très chargé de métal alcalin. L'attaque est très lente et dure vingt jours. On ajoute tous les quatre jours de l'acide chlorhydrique pour rendre le liquide presque neutre. Enfin, on filtre, on chasse le dissolvant par distillation, on traite le résidu par l'eau pour enlever les sels minéraux et l'on fait cristalliser la matière organique dans l'alcool.

On obtient ainsi le *diphénylbenzhydrol* ou *diphénylphénylène-carbinol*

$$C^6H^5C^6H^4-CH, OH-C^6H^4C^6H^5$$

en belles lames minces, fondant à 151° (Weiler, même point de fusion), beaucoup plus solide que le corps qui lui a donné naissance.

Solubilité à 15°.

	Pour 100.
Chloroforme, acétone	10
Éther, benzine	5
Sulfure de carbone	3
Alcool	1,25
Éther de pétrole	0,5

Analyses.

		gr
I.	Matière	0,311
	Eau	0,171
	Acide carbonique	1,017
II.	Matière	0,2205
	Eau	0,121
	Acide carbonique	0,7195

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$C^{25}H^{20}O$.
C	89,18	88,99	89,28
H	5,10	6,09	5,95

J'ai déjà dit que, par aucune méthode, la diphénylène acétone

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \!\!>\! CO$$

ne s'est formée. Toujours le chlorure de carbonyle a réagi sur 2^{mol} de diphényle, de même qu'il réagit toujours sur 2^{mol} de benzine.

CONCLUSIONS.

En résumé, on peut conclure de ces recherches :

I. Le diphényle peut donner, comme la benzine, au moyen du chlorure d'aluminium, des dérivés à radicaux alcooliques, acides, etc.

II. Ces dérivés conservent l'inertie de l'hydrocarbure générateur.

III. Les produits monosubstitués appartiennent à la série *méta*.

IV. Les chlorures monoatomiques, bien évidemment, ne sont susceptibles que d'un seul genre de réaction ; mais les chlorures diatomiques peuvent réagir et réagissent de deux façons ; leur radical se combine : 1° aux deux groupes *phényle* d'une même molécule ; 2° à 2^{mol} différentes. Dans aucun cas, la double combinaison n'a lieu dans le même noyau C^6H^5.

V. Suivant le mode de préparation employé, un même chlorure peut réagir d'une façon ou de l'autre.

VI. La méthode ordinaire convient pour les chlorures alcooliques ; la méthode au sulfure de carbone, à froid, pour les chlorures acides. Le chlorure de méthylène réagit suivant les deux méthodes : dans le premier cas, sur une même molécule ; dans le second cas, sur 2^{mol} de diphényle.

Le chlorure de carbonyle ne réagit jamais que sur 2^{mol}, quel que soit le mode de préparation adopté.

Comme avec la benzine, l'éthylène donne les mêmes résultats que le chlorure d'éthyle.

VII. L'une ou l'autre de ces méthodes a permis de produire pour la première fois :

Le métaméthyldiphényle et l'alcool correspondant ;
Un diméthyldiphényle ;
Le métaéthyldiphényle ;
Un diéthyldiphényle ;
Le métadiphénylméthylcarbonyle ;
Le métadiphénylméthylcarbinol.

En outre, j'ai fait la synthèse du fluorène et j'ai pu donner un mode de préparation très facile des corps suivants :

Le diphénylphénylène-méthane ;
Le diphénylphénylène-carbonyle ;
Le diphénylbenzhydrol.

CHALEUR DE COMBUSTION DE LA HOUILLE DU NORD DE LA FRANCE ;

Par M. SCHEURER-KESTNER.

Je suis redevable à M. Cornut, ingénieur de l'Association des propriétaires d'appareils à vapeur de Lille, des échantillons de houille qui m'ont servi dans ces expériences. Ils proviennent des bassins du Nord, du Pas-de-Calais et de Charleroi.

J'ai déterminé leur chaleur de combustion dans le calorimètre de Fabre et Silbermann, en prenant les précautions que nous avons indiquées, M. Meunier-Dollfus et moi [1].

Les résultats obtenus avec les houilles du Nord sont résumés dans les Tableaux suivants :

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VIII ; juin 1886.

Bassin du Nord.

1. Houille d'Anzin, Fosse Lebret, grasse, échantillon de 1868. — 2. Houille d'Anzin, Fosse Lambrecht, maigre. — 3. Houille d'Anzin, Fosse Saint-Louis, maigre. — 4. Houille d'Aniche, maigre.

Bassin de Charleroi.

5. Houille maigre de Bascoup I. — 6. Houille maigre de Sart-lez-Moulins I. — 7. Braisette non lavée de Gilly et Viviers réunis. — 8. Houille mi-grasse de Monceau-Martinez, Fosse Monceau. — 9. Houille maigre de Bascoup II. — 10. Houille maigre de Sart-lez-Moulins II.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Carbone fixe	77,2	86,2	82,2	84,8	84,42	84,13	86,71	82,71	82,79	85,74
Carbone volatil	7,3	6,0	1,8	4,6	7,66	3,01	3,75	0,57	2,11	7,97
Carbone total	84,5	92,2	84,0	89,4	92,08	87,14	90,46	83,28	84,90	93,71
Hydrogène	4,2	4,0	3,7	4,0	6,04	6,31	3,76	3,98	4,58	4,10
Azote	?	0,9	0,7	0,6	0,84	0,84	0,65	0,89	0,69	0,73
Oxygène	11,3	2,9	11,6	6,0	1,04	5,71	5,13	11,85	9,83	1,46
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Partie volatile	22,8	13,79	17,78	15,25	15,58	15,87	13,29	17,29	17,21	14,26
Nature du coke	agglom.	pulv.	pulv.	pulv.	pulv.	pulv.	pulv.	agglom.	pulv.	pulv.

Composition de la partie volatile.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Carbone	31,9	43,8	10,2	30,2	49,3	18,9	28,2	3,3	12,2	56,0
Hydrogène	18,5	29,3	20,8	26,3	38,5	39,8	28,2	23,2	26,6	28,6
Oxygène et azote	49,6	26,9	69,0	43,5	12,2	41,3	43,6	73,5	61,2	15,4
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Chaleur de combustion.

Observée H = 34500	»	8880	8660	8771	8963	8801	8756	8714	8685	8656
Observée H = 29087	9257	8664	8460	8522	8639	8460	8553	8499	8437	8435
Addition de celle des éléments	8048	8625	7861	8376	9199	8870	8406	7889	8194	8760
Selon la formule de Dulong	7641	8518	7441	8159	9161	8665	8221	7459	7844	8708
Selon la formule de M. Cornut	8276	8799	7916	8512	9419	8960	8549	7908	8259	8992

Bassin du Pas-de-Calais.

1. Houille grasse de Courrières. — 2. Houille demi-grasse de Nœux, Fosse n° 1. — 3. Houille grasse de Dourges I. — 4. Houille grasse de Courcelles-lez-Lens. — 5. Houille maigre de la Fosse Douvrin (Lens). — 6. Houille grasse de Dourges II. — 7. Houille grasse de Dourges III. — 8. Houille grasse. Fines de Lens. — 9. Houille maigre de Meurchin. — 10. Houille grasse de Béthune. — 11. Houille maigre de Douvrin.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Carbone fixe	76,32	79,75	78,60	76,27	87,34	78,29	75,74	72,25	86,63	69,39	86,48
Carbone volatil	14,57	3,21	13,15	9,93	3,84	3,98	6,01	14,30	4,02	15,56	1,07
Carbone total	90,89	82,96	91,75	86,20	91,18	82,27	81,75	86,55	90,65	84,95	87,55

Hydrogène	4,07	3,42	3,13	3,93	3,96	4,98	5,41	3,83	3,76	6,35	3,77
Azote	0,94	0,64	0,91	0,93	0,41	0,89	0,79	0,91	0,69	0,90	0,60
Oxygène	4,10	12,98	4,21	8,94	4,45	11,86	12,05	8,71	4,90	7,80	8,08
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Partie volatile	23,68	20,25	21,40	23,73	12,66	21,71	24,26	27,75	13,37	30,61	13,52
Nature du coke	bours.	aggl.	bours.	bours.	pulv.	bours.	bours.	bours.	pulv.	bours.	pulv.

Composition de la partie volatile.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Carbone	61,7	67,5	61,5	42,1	30,5	18,4	24,7	51,7	30,0	50,9	7,8
Hydrogène	17,3	15,7	14,7	16,5	31,6	23,0	22,3	13,7	28,0	20,5	28,0
Oxygène et azote	21,0	16,8	23,8	41,4	37,9	58,6	53,0	34,6	42,0	28,6	64,2
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Chaleur de combustion.

Observée H = 34500	9030	8983	8893	8858	8853	8909	8727	8641	8638	8700	8545
Observée H = 29087	8814	8790	8726	8647	8642	8634	8562	8446	8438	8360	8340
Addition de celle des éléments	8509	7694	8320	8104	8508	8091	8174	8103	8414	8704	8167
Selon la formule de Dulong	8274	7234	8170	7785	8337	7662	7754	7784	8237	8423	7876
Selon la form. de M. Cornut	8963	7773	8725	8941	8620	8218	8357	8544	8535	9184	8207

La combustion, dans le calorimètre, a été faite avec de l'oxygène humide ; le serpentin de la chambre de combustion ayant été changé et le tube élargi, il est devenu possible de se servir de gaz humides sans provoquer d'obstructions dans le tube. Afin de rendre les résultats actuels comparables aux précédents, qui avaient été obtenus au moyen d'oxygène sec et, par conséquent, avec l'eau à l'état de vapeur, j'ai corrigé dans ce sens les résultats actuels. A cet effet, j'ai déduit de la chaleur de combustion observée avec gaz humides, et, par conséquent, condensation complète de l'eau formée pendant la combustion, un nombre de calories équivalent à cette condensation.

L'hydrogène donnant 34500^{cal} et 29088^{cal}, suivant que l'eau formée est à l'état condensé ou à l'état de vapeur, la différence entre ces deux nombres, 5413, est à multiplier par la teneur de la houille en hydrogène; le produit représente le nombre des calories à retrancher de la chaleur de combustion observée.

La formule de M. Cornut repose sur la distinction, au point de vue calorifique, entre le carbone fixe et le carbone volatil, le premier étant compté à 8080^{cal} et le second à 11214^{cal}, qui est la chaleur de combustion du carbone à l'état de vapeur. La formule de M. Cornut est

$$C8080 + C11214 + H34500 \text{ (ou } 29087).$$

Mais aucune des formules ne donne de résultats réguliers et conformes à la réalité. S'il est vrai qu'en général la formule de M. Cornut donne des nombres plus rapprochés de la chaleur de combustion observée, elle s'en éloigne quelquefois à un point tel que son emploi ne peut pas inspirer de confiance.

RECHERCHES SUR LES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES ET SUR LEUR HYDRATATION;

Par M. A. BÉHAL.

Je me suis proposé de rechercher si l'hydratation des carbures acétyléniques ne permettrait pas d'apporter une base solide à leur classification.

Je vais d'abord diviser les carbures quadrivalents en quatre classes, en me fondant sur la considération des groupements fonctionnels.

Parmi les carbures quadrivalents, les uns peuvent se rapporter à l'acétylène dont ils sont des dérivés monosubstitués ou bisubstitués, les autres sont comparables à l'éthylène. Ce sont, dans ce cas, des corps qui possèdent deux fois la fonction éthylénique et, parmi ceux-ci, il y en aurait dans lesquels deux groupes éthyléniques enjamberaient, pour ainsi dire, l'un sur l'autre en ayant un atome de carbone commun; ce sont ces derniers que l'on désigne sous le nom de *carbures alléniques*.

De là les subdivisions suivantes :

1° Carbures acétyléniques monosubstitués : ce sont les carbures acétyléniques proprement dits; ils précipitent le chlorure cuivreux et le nitrate d'argent, tous deux en solution ammoniacale;

2° Carbures acétyléniques bisubstitués : ces corps ne donnent pas de réaction avec les réactifs cuivreux et argentique;

3° Carbures biéthyléniques;

4° Carbures alléniques.

En représentant par des symboles les formules générales de chacune de ces classes, nous avons :

ami, M. Poulard, dont la complaisance infatigable m'a été d'un grand secours dans nombre de préparations.

HYDRATATION DE L'ŒNANTHYLIDÈNE.

L'œnanthylidène est le premier en date des carbures acétyléniques dont on connût exactement la formule, bien que sa propriété de former des combinaisons cupriques et argentiques n'ait été mise en lumière par M. Bruylants [1] que beaucoup plus tard. Je l'ai préparé par la méthode de Limpricht et Rubien [2], au moyen de l'aldéhyde œnanthylique. L'œnanthol, traité par le perchlorure de phosphore, donne du chlorure d'œnanthylène $C^7H^{14}Cl^2$; celui-ci, traité par la potasse alcoolique dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux, donne surtout de l'œnanthylène chloré $C^7H^{13}Cl$ et un peu d'œnanthylidène. L'œnanthylène chloré traité en tube scellé à 140°-150°, par la potasse alcoolique, donne l'œnanthylidène.

Mis en contact avec l'acide sulfurique monohydraté, étendu de son volume d'eau, ce carbure se dissout; la solution se colore légèrement. On additionne le liquide acide de vingt fois son volume d'eau, puis on distille avec la précaution spéciale de faire passer un courant d'air, car il se produit de violents soubresauts. Le liquide distillé laisse surnager une huile incolore d'odeur pénétrante, rappelant celle des bonbons anglais. Cette huile est décantée, puis séchée sur le chlorure de calcium. On distille alors en fractionnant. La presque totalité du liquide passe entre 145° et 155°; une seconde distillation laisse passer tout le produit entre 150° et 153°, avec un long point d'arrêt entre 151° et 152°, la pression barométrique étant 763^{mm}.

Le liquide analysé a donné :

(1) BRUYLANTS, *Thèse inaug.*
(2) LIMPRICHT et RUBIEN, *Liebig's Annalen*, t. CIII, p. 80.

	I.	II.	III.	Théorie pour $C^7H^{14}O$.
Substance......	0,1311	0,1520	0,1977	»
CO^2...........	0,3517	0,4113	0,4841	»
H^2O..........	0,1495	0,1777	0,1977	»
C pour 100.....	73,16	73,45	73,26	73,68
H »	12,67	12,93	12,19	12,28

Ce corps est une acétone ([1]), comme l'indiquent ses réactions et son dédoublement sous l'influence des oxydants. La densité, prise à 0°, est égale à 0,8366. L'acétone réduit à peine par une ébullition prolongée le nitrate d'argent ammoniacal; elle ne semble rien donner avec la liqueur de Fehling. La combinaison avec le bisulfite en solution saturée est longue à se former et possède une consistance gélatineuse. Jetée sur un filtre et desséchée à l'air, puis reprise par l'alcool à 90° bouillant, cette gelée laisse, par refroidissement, déposer des lamelles cristallines; ces dernières, séchées par expression, ont été analysées. A cet effet, on a traité par le brome, en présence du chlorure de baryum, 0,1573 de la substance dissoute dans l'eau. Le poids du sulfate de baryte, après lavage et incinération du filtre, a été de 0,1655, ce qui donne 105,21 pour 100^{gr} de substance; la théorie exige 106,88.

L'oxydation de l'acétone a été réalisée en plaçant 2,28 de ce composé avec une solution d'acide chromique contenant 12^{gr} d'acide pour 60^{gr} d'eau, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On a porté à l'ébullition, maintenue pendant huit heures, puis distillé, après addition au liquide d'une quantité suffisante d'acide sulfurique. Le liquide passant à la distillation possède l'odeur de l'acide

([1]) Ce corps est identique avec celui que M. Schorlemmer a obtenu par oxydation du méthylamylcarbinol. (SCHORLEMMER, *Liebig's Annalen*, t. CLXI, p. 279.)

valérique. Il a été neutralisé par la chaux à l'ébullition, filtré, puis traité par un courant d'acide carbonique pour enlever l'excès de chaux.

Le produit évaporé a été mis à cristalliser sous une cloche à acide sulfurique; séparés du liquide et exprimés, les cristaux, après dessiccation à 110°, ont donné à l'analyse :

		Trouvé.		Calculé pour $\left.\begin{matrix}C^5H^9O^2\\C^5H^9O^2\end{matrix}\right\rangle Ca.$	
Matière...	0,1807	»	»	»	»
CO^2......	0,3195	C pour 100..	48,61	C pour 100..	49,58
H^2O......	0,1200	H » ..	7,31	H » ..	7,43
CaO.....	0,0315	Ca..........	17,42	Ca..........	16,52

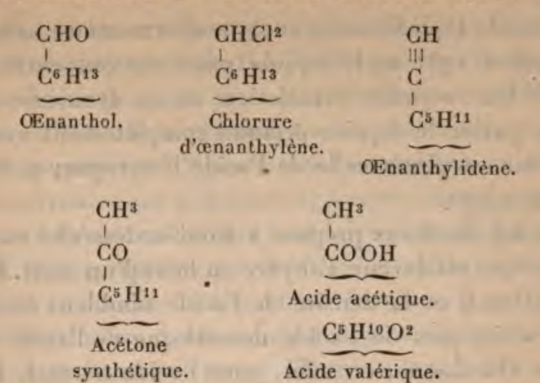
Le chiffre un peu faible de carbone et le léger excès de chaux semblent indiquer que le sel renfermait un peu d'acétate de calcium.

La solution, d'où on avait séparé les cristaux de valérate de calcium, fut traitée par six à sept fois son volume d'alcool à 90°; on obtint ainsi, au bout de vingt-quatre heures, des aiguilles cristallines qui, lavées à l'alcool et traitées par l'acide sulfurique en présence de l'alcool, laissèrent percevoir nettement l'odeur d'éther acétique ([1]). D'après les produits d'oxydation, la réaction peut s'écrire de la façon suivante :

$$C^7H^{14}O + O^3 = C^2H^4O^2 + C^5H^{10}O^2.$$

Le dédoublement, sous l'influence des oxydants, permettra de donner la constitution de l'œnanthylidène et, partant, celle de l'œnanthol. Il suffit, en effet, de savoir quel est l'acide valérique formé, comme le montre le Tableau suivant :

([1]) La quantité d'acétate était trop faible pour en faire l'analyse.



Pour que le chlorure d'œnanthylène puisse se transformer en carbure acétylénique, il faut qu'il renferme près de lui un carbone attaché à 2^at d'hydrogène, le groupe aldéhydique générateur du chlorure d'œnanthylène étant terminal. Le chlorure du carbure éthylénique sera représenté par C^5H^{11} - CH^2 - $CHCl^2$, ce qui nous indique la constitution d'une partie de l'œnanthol, le reste étant donné par le résidu C^5H^{11}, qui produit, lors du dédoublement de l'acétone, de l'acide valérique. Malheureusement, les différences entre les acides valériques ne sont pas assez considérables pour que l'on puisse savoir nettement, par le point d'ébullition et par un sel, si l'on a affaire à tel ou tel de ses isomères.

Voici, d'ailleurs, mes expériences. Elles ne sont pas très concluantes et je me propose de les reprendre, en opérant sur de grandes quantités, de façon à préparer non seulement quelques sels de l'acide valérique, mais encore quelques éthers.

6^gr d'acétone ont été oxydés par 10^gr d'acide chromique pur [1], en présence de 15^gr d'acide sulfurique ajoutés peu à peu à l'ébullition, après l'avoir étendu de dix fois son poids d'eau. Le produit distillé fut agité avec de l'éther et ce dernier évaporé à froid. A la distillation, il passe quelques

[1] Dissous dans 250^cc d'eau.

gouttes de liquide avant 120°; le thermomètre monte rapidement à 173° et le liquide passe surtout entre 173° et 185°. Une seconde distillation de ce deuxième produit laisse passer le liquide presque complètement vers 182°. L'odeur est plutôt celle de l'acide butyrique; sa densité à 0° est 0,972.

Le sel de chaux préparé à froid et desséché sur l'acide sulfurique est devenu anhydre au bout d'un mois. Le point d'ébullition et la densité de l'acide semblent être plutôt caractéristiques de l'acide normal que de l'acide isovalérique. On donne, en effet, pour l'acide normal, le point d'ébullition 184°-185° et la densité à 0° = 0,9577. Les chiffres sont 176°,3 et 0,9467 pour l'acide isovalérique. Il est donc probable que l'on se trouve en présence du premier de ces deux acides. L'aldéhyde œnanthylique serait alors $CH^3-(CH^2)^5-CHO$.

CAPRYLIDÈNE, CARBURE ACÉTYLÉNIQUE; SON HYDRATATION.

CONSTITUTION DE L'ALDÉHYDE CAPRYLIQUE.

Le caprylidène qui a servi à mes expériences a été préparé au moyen de l'aldéhyde caprylique, obtenue par la distillation sèche du savon neutre de ricin. L'aldéhyde caprylique, traitée par le perchlorure de phosphore, donne naissance à du chlorure d'octylène

$$C^8H^{16}O + PCl^5 = POCl^3 + C^8H^{16}Cl^2.$$

Le produit de la réaction, traité par la potasse alcoolique, à l'ébullition, pendant douze heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, donne naissance à de l'octylène chloré et à un peu d'octylidène. Le carbure monochloré $C^8H^{15}Cl$, séparé par l'eau de la solution alcoolique, est traité en tube scellé par la potasse alcoolique à 150°, pendant douze heures. Les tubes ouverts à la lampe donnent peu de gaz; le liquide qu'ils contiennent est additionné

d'eau ; le carbure se sépare ; on le distille dans un ballon auquel on adapte un tube Le Bel-Henninger à quatre boules ; on recueille ce qui passe entre 130° et 150° ; on rectifie de nouveau en prenant la portion passant entre 130° et 136° : c'est du caprylidène. L'hydratation de ce carbure se fait de la façon suivante : on ajoute goutte à goutte le carbure acétylénique à l'acide sulfurique ordinaire refroidi par de la glace ; il faut en ajouter peu à la fois et agiter, sans quoi le liquide s'échauffe, la liqueur se fonce et il se dégage de l'acide sulfureux. La dissolution est immédiate et l'acide se colore légèrement en jaune. On verse la solution sulfurique dans la glace mise en quantité suffisante pour provoquer un abaissement de température. Il surnage immédiatement un corps huileux, d'odeur très aromatique ; on neutralise par le bicarbonate de soude le liquide tout entier, et l'on distille dans un courant d'acide carbonique pour éviter les soubresauts. Le liquide le plus léger passe surtout dans les premiers temps de l'opération, quoique son point d'ébullition soit plus élevé que celui de l'eau. On obtient de cette façon un rendement considérable ; dans une des opérations, en agissant sur 18^{gr} de carbure passant de 131° à 134°, j'ai obtenu 17^{gr} de produit pur, ce qui donne un rendement de 85,96 pour 100 (¹). Le liquide surnageant, séché sur le chlorure de calcium, est distillé avec l'appareil Le Bel-Henninger à quatre boules : il passe entre 167° et 173° ; le point d'arrêt est vers 171°, le baromètre marquant 761^{mm},7. Le corps obtenu dans ces conditions est une acétone, comme l'indiquent, en effet, ses réactions et son dédoublement sous l'influence des oxydants.

La réaction qui produit cette acétone est très simple : il se forme probablement un acide sulfoconjugué qui est décomposé par l'eau en régénérant l'acide sulfurique en

(¹) Il restait un peu de liquide acétonique dans le vase distillatoire, ce qui augmente encore le rendement.

même temps que s'hydrate le carbure acétylénique mis en liberté. La formule du corps ainsi produit correspond à $C^8H^{16}O$, comme le montrent les analyses suivantes :

	I.	II.	III.	Calculé pour $C^8H^{16}O$.
Poids de la substance.	0,2418	0,2433	0,2063	»
CO^2	0,6370	0,7766	0,5623	»
H^2O	0,2665	»	0,2400	»
C pour 100	74,55	74,49	74,31	75
H pour 100	12,24	»	12,92	12,57

C'est un liquide incolore, très fluide, d'une odeur de pomme; sa saveur est brûlante, aromatique, avec quelque chose de camphré. Sa densité à 0° a été trouvée égale à 0,8351. L'acétone est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau. Elle ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal en solution aqueuse ou alcoolique, même après une ébullition prolongée. La liqueur de Fehling a donné également des résultats négatifs. Elle se combine avec le bisulfite de soude; la combinaison est soluble dans l'alcool et décomposable par l'eau chaude. Oxydée par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux, elle s'est scindée en acides caproïque et acétique

$$C^8H^{16}O + 3O = C^2H^4O^2 + C^6H^{12}O^2.$$

L'oxydation a été réalisée de la façon suivante : on a pris 12gr, 8 d'acétone d'une part et, d'autre part, 27gr de bichromate de potasse que l'on a dissous dans l'eau. Le mélange des deux liquides est additionné peu à peu, à l'ébullition, de 40gr d'acide sulfurique étendu.

L'ébullition a été maintenue pendant douze heures; on a décanté le liquide huileux surnageant, puis agité le liquide aqueux avec l'éther qui, par évaporation, a donné une nouvelle quantité d'acide. On a séché sur le chlorure de cal-

cium et distillé : le liquide commence à bouillir assez bas, se fixe un instant vers 120°, puis monte rapidement à 195° et distille enfin entre 195° et 202°. L'analyse du liquide passant entre 195° et 202° montre que l'on se trouve bien en présence d'un acide caproïque.

		Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^6H^{12}O^2$.
Poids de la substance..	0,2687	»	»
CO^2..................	0,6050	C.. 61,30	C.. 62,06
H^2O..................	0,2513	H.. 10,55	H.. 10,34

J'ai constaté dans le cours de mes opérations que le caprylidène de l'aldéhyde est un carbure acétylénique vrai ; il donne en effet avec le chlorure cuivreux et le nitrate d'argent, tous deux en solution ammoniacale, les précipités caractéristiques de ces carbures.

Pour préparer le composé cuprique, on s'est servi du carbure passant à 133°-134°. La précipitation du chlorure cuivreux est instantanée ; le précipité formé est jaune pâle, la combinaison est compacte ; on l'a lavé à l'eau légèrement ammoniacale, puis séché à 100°. Dans ces conditions, la teinte du précipité s'est légèrement foncée et est devenue jaune de chrome. L'analyse a donné :

		Calculé pour $C^8H^{13}Cu(H^2O)$.	Trouvé.
Substance..............	0,0958	83,71	84,55
$CuSO^4$.................	0,0810	»	»

Caprylène monochloré $C^8H^{15}Cl$. — Lorsqu'on traite l'aldéhyde caprylique par le perchlorure de phosphore, il se forme du chlorure de caprylène, qui, par départ d'acide chlorhydrique, engendre le caprylène monochloré

$$C^6H^{13}\text{-}CH = CHCl.$$

Ce corps se forme en proportion considérable dans la

réaction que nous venons de mentionner, surtout si l'on n'a pas soin de refroidir le mélange sur lequel on opère.

Pour l'obtenir, il suffit, après avoir traité par la glace le produit de la réaction, de distiller à l'air libre. On recueille ce qui passe jusqu'à 170°, et l'on rectifie. Il se dégage un peu d'acide chlorhydrique dû à la décomposition du chlorure de caprylène.

Le caprylène monochloré bout à 167°-168°. L'analyse du produit passant entre 167°-170° a donné :

Procédé Carius.

		Cl pour 100.	Calculé pour $C^8H^{15}Cl$. Cl pour 100.
Substance	0,1721	24,31	24,23
AgCl	0,1692	»	»

Procédé par la chaux.

		Cl pour 100.
Substance	0,2258	24,70
AgCl	0,2225	»

La densité prise à 0° est de 0,9274; c'est un liquide incolore, d'une odeur spéciale, rappelant un peu la carotte. Traité par la potasse alcoolique, il donne naissance au caprylidène.

Chlorure de caprylène $C^8H^{16}Cl^2$. — Je n'ai pas réussi à obtenir ce corps à l'état de pureté, parce qu'il se décompose quand on le distille à l'air libre en dégageant de l'acide chlorhydrique. Il distille parfaitement dans la vapeur d'eau ou dans le vide; le produit distillé à l'air libre montre un point fixe entre 185°-186°. Cependant l'analyse n'indique pas à ce moment un corps pur. Traité par la potasse alcoolique, il donne d'abord du caprylène monochloré, puis du caprylidène.

Caprylidène. — Le caprylidène est un liquide très mobile, d'une odeur forte se rapprochant de celle de l'œnanthylidène, c'est-à-dire ne présentant plus l'odeur d'ail d'une façon aussi intense que les carbures inférieurs. La densité prise à 0° est égale à 0,7711, il bout à 133°-134° (1). Il se combine au bichlorure de mercure.

HYDRATATION DU DIPROPARGYLE.

Après avoir hydraté l'œnanthylidène et le caprylidène, j'ai voulu montrer que cette réaction est générale et qu'un corps *n* fois acétylénique doit donner un corps *n* fois acétone. Je me suis donc proposé d'hydrater le dipropargyle. Mes recherches, j'ai hâte de le dire, ont été rendues infructueuses par l'instabilité du corps que j'avais entre les mains. Le dipropargyle a été obtenu en traitant le tétrabromure de diallyle par la potasse alcoolique (2). Une expérience m'a donné, avec 60gr environ de diallyle, 25gr environ de carbure passant entre 80°-85°.

L'acide sulfurique ordinaire, mis en contact avec ce carbure, le noircit immédiatement, alors même que le mélange est refroidi avec soin. Après refroidissement par la glace, la solution sulfurique a laissé une matière solide; le mélange neutralisé, puis distillé (3), n'a pas donné d'huile surnageante, mais un liquide possédant une odeur extrêmement pénétrante, rappelant celle de l'alcool. Distillée et agitée avec de l'éther, la solution n'a rien cédé à ce véhi-

(1) Ces propriétés ont été déterminées sur un caprylidène préparé avec la potasse alcoolique. Il est possible que les chiffres trouvés ne soient pas absolument exacts. Je n'avais pas à ce moment connaissance de la migration qui s'effectue sous l'influence de la potasse alcoolique, et le carbure qui a servi à ces déterminations n'a pas été régénéré de la combinaison cuprique.

(2) HENRY, *Deutsch. chem. Ges.*, p. 7 et 457.

(3) M. Henry a annoncé avoir obtenu dans la distillation aqueuse de la solution sulfurique un hydrate dont la composition n'a pas été donnée.

cule. Le liquide de la cornue, agité avec le même dissolvant, n'a pas cédé de produit ([1]). L'acide sulfurique, étendu de son poids d'eau, se conduit de même; étendu de 4 parties d'eau, il ne donne rien du tout d'abord, mais, après huit jours, il s'est déposé une substance blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther : j'en ai eu trop peu pour en faire l'analyse. Une de mes opérations, dans laquelle j'ai fait entrer 80^{gr} d'acide sulfurique ordinaire, renfermant 7^{gr} d'eau et 15^{gr} de dipropargyle, m'a donné des résultats qui ne sont pas concordants. Dans la glace et le sel, l'opération a duré vingt-cinq minutes. La neutralisation a été faite par la lessive des savonniers en présence de la glace. Dans ces conditions, il surnage un liquide huileux, d'odeur pénétrante et rappelant la coumarine. J'ai fractionné ce produit en quatre portions : 65°-71°, 75°-85°, 85°-95°, 100°-155°. La plus abondante est celle qui passe entre 85°-95°. Après avoir constaté que les trois premières portions se combinent au bichlorure de mercure, je les ai traitées comme précédemment par l'acide sulfurique. La plus grande partie du liquide avait disparu; le peu qui surnage après la neutralisation passe avant 100°; il reste une très petite quantité de produit passant entre 100°-170°. La solution aqueuse agitée avec l'éther n'a rien cédé à ce dernier. Les différentes opérations ayant donné des résultats peu concordants et la réaction paraissant très complexe, j'ai essayé d'employer le procédé de Kutscherow. Le sublimé, en solution aqueuse saturée et mis en contact avec le dipropargyle, m'a donné une combinaison immédiate, volumineuse, blanchâtre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, bien que cédant du sublimé à ces deux véhicules. Cette propriété de se décomposer sous l'influence de l'eau m'a conduit à analyser le produit sans lavage préalable, en l'essorant simplement à la trompe, puis l'exprimant à la

---

([1]) Il y a probablement formation d'un dérivé sulfoconjugué que je n'ai pas cherché à isoler.

presse dans du papier. Séchée alors à 100°, la combinaison a pris une teinte violacée.

La proportion de mercure dosé par la chaux a été de 75,76 pour 100, celle du chlore 14,98 pour 100.

Ces quantités ne correspondent pas à une formule bien définie; il est probable que la formule du précipité varie suivant les quantités de bichlorure mises en présence. La combinaison est soluble dans l'acide chlorhydrique, et, en présence d'une quantité d'eau assez considérable, elle est reprécipitable par les alcalis.

J'ai traité la combinaison avec le bichlorure de mercure, en présence de l'eau, par l'acide chlorhydrique. Le mélange aqueux, distillé dans ces conditions, noircit; il passe à la distillation un liquide aqueux possédant l'odeur d'alcool signalée plus haut, mais ne cédant rien à l'éther. Le carbonate de potasse n'en a pas non plus séparé de liquide. La combinaison a été chauffée alors avec de l'eau, en tube scellé, jusqu'à 180°. La liqueur aqueuse s'est trouvée incolore : du mercure métallique s'est formé, le reste de la combinaison ayant noirci. Agitée avec de l'éther, la solution aqueuse n'a rien cédé à ce liquide.

En résumé, je n'ai pas réussi à isoler le produit de l'hydratation du dipropargyle; j'ai été arrêté par la difficulté d'obtenir ce produit en quantité suffisante et surtout par son instabilité extrême. J'avais cependant, dans ces recherches, un guide précieux, car le corps que je devais obtenir théoriquement était l'acétonylacétone [1], et ce corps est connu depuis longtemps, ainsi que la plupart de ses propriétés.

---

[1] POAL, *Berichte*, t. XVIII, p. 59.

OBTENTION DE L'ISOPROPYLACÉTYLÈNE AVEC LE MÉTHYLISOPROPYLCARBONYLE.

M. Saytzeff a montré que, lorsqu'on enlève une molécule d'hydracide à un carbure saturé monosubstitué, la soustraction d'hydrogène est toujours faite au carbone voisin renfermant le moins d'hydrogène; cette règle n'est plus applicable aux carbures bisubstitués et la présence d'un second atome d'élément haloïde la modifie complètement. M. Friedel (1) a ainsi démontré, en 1869, que les méthylacétones traitées par le perchlorure de phosphore, puis transformées en carbures tétratomiques, donnent naissance à des carbures acétyléniques vrais, c'est-à-dire que l'enlèvement de l'hydrogène se fait aux dépens du groupe CH^3, bien qu'il existe au voisinage un groupe CH^2.

Plus tard, en 1877, M. Eltekoff (2) trouva que les chlorures, bromures et iodures éthyléniques traités par la potasse alcoolique donnent naissance à des carbures acétyléniques vrais ou à des carbures acétyléniques substitués, si la fonction éthylénique n'est pas terminale. Il montra également que l'enlèvement de l'hydrogène dans un chlorure ou un bromure éthylénique a toujours lieu, si cela est possible, entre les atomes de carbone auxquels sont attachés les éléments halogènes.

Dans le cas où un composé bihalogéné correspondant à une acétone est voisin de deux carbones tertiaires, on obtient un composé de la forme

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C = C = C<\!\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}.$$

M. Henry a du moins montré qu'en partant de l'isobutyrone on obtient le tétraméthylallène.

Deux cas principaux restent à considérer pour complé-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 310 et suiv.; 1869.
(2) ELTEKOFF, *Berichte*, t. X, p. 2057; 1877.

ter l'histoire de l'enlèvement de l'hydrogène dans les bromures, chlorures ou iodures éthyléniques :

1° Le dérivé bisubstitué correspond à une acétone et possède au voisinage un carbone tertiaire, d'après la formule

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > CH - CCl^2 - CH^3.$$

2° Le dérivé bihalogène est fait de telle façon que l'un des halogènes est fixé sur un carbone tertiaire, l'autre sur un groupe renfermant encore un H, avec une formule analogue à la suivante :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > \underset{Br}{C} - \underset{Br}{CH} - CH^3.$$

Dans cette classe rentre le bromure de triméthyléthylène

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > \underset{Br}{C} - \underset{Br}{CH} - CH^3.$$

MM. Flavitsky et Kriloff (¹) ont annoncé avoir obtenu, en traitant ce bromure par la potasse alcoolique, un carbure très volatil, bouillant à 34°, ne donnant point de combinaison cuprique ou argentique. Ils n'en ont pas donné la constitution. Leur travail n'était pas terminé encore, mais j'en ai cherché la suite sans la découvrir.

Je me suis occupé alors de l'étude du premier des deux cas qui restent à examiner.

Mon point de départ a été le méthylisopropylcarbonyle

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CO - CH^3.$$

Ce corps a été préparé synthétiquement par la réaction du chlorure d'isobutyryle sur le zinc-méthyle. L'acide

(¹) FLAVITSKY et KRILOFF, *Berichte*, p. 1102; 1877.

isobutyrique qui a servi à mes expériences passait de 151° à 154°, mais presque en totalité à 153°. Le chlorure d'isobutyryle obtenu par l'action du perchlorure de phosphore a été difficilement séparé de l'oxychlorure de phosphore formé : après quatre rectifications dans un tube Le Bel-Henninger à quatre boules, il passait surtout à 96°–97°, mais renfermait encore une très petite quantité d'oxychlorure, comme je m'en suis assuré en décomposant par l'eau une faible quantité de chlorure, évaporant presque à siccité pour chasser l'acide chlorhydrique et caractérisant l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque.

On a fait tomber goutte à goutte le chlorure d'isobutyryle dans le zinc-méthyle refroidi par un mélange de glace et de sel; l'appareil était du reste muni d'un long tube devant servir de condensateur. Lorsque l'addition du chlorure fut terminée, on versa immédiatement sur la glace le mélange incolore et parfaitement fluide. Il surnagea peu de liquide, ce qui tient à ce que l'acétone formée est assez soluble dans l'eau. A l'aide de distillations fractionnées, on a obtenu, pour 121^{gr} de chlorure d'isobutyryle et 56^{gr} de zinc-méthyle, 58^{gr} de produit brut, ce qui fait 59,79 pour 100.

Le produit rectifié passait surtout entre 90° et 100° ; point fixe : 93°-96°.

L'action du perchlorure de phosphore a été très régulière ; le liquide acétonique n'est pas coloré, mais il s'est dégagé beaucoup d'acide chlorhydrique, surtout lorsqu'on a chauffé pour terminer complètement l'action du perchlorure de phosphore.

On traite le produit par la glace; le liquide surnageant est séché et distillé. Il commence à bouillir vers 92°, distille surtout vers 96°-98°, monte peu à peu jusqu'à 160°, en se décomposant à partir de 130. On a obtenu, avec 34^{gr} d'acétone et 83^{gr} de perchlorure de phosphore, 46^{gr}

de chlorure. Les dernières portions du liquide distillé ont cristallisé dans le tube.

J'ai fait une seconde opération dans les mêmes conditions : j'ai obtenu, pour 107^{gr} de chlorure d'isobutyryle passant de 92° à 95°, 50^{gr} de zinc-méthyle et 68^{gr} d'acétone, ce qui fait un rendement de 79,06 pour 100.

Le point d'ébullition a été trouvé de 94°, la pression étant 748,8. Après l'action du chlorure de phosphore, traitement à la glace et dessiccation, on a distillé le mélange des chlorures jusqu'à 100° : le dérivé monochloré passe seul dans ces conditions. On le rectifie ; il distille surtout entre 93° et 95°.

Les analyses ont donné :

		AgCl.	Trouvé Cl pour 100.	Calculé pour C^6H^9Cl.
Substance......	0,3202	0,3148	33,83	»
»	0,1627	0,2240	34,05	33,97

Ce corps possède une odeur camphrée avec quelque chose de moisi ; il distille parfaitement à l'air sans décomposition ; sa densité à 0° est de 0,9682. Le dérivé bichloré distille dans le vide sans décomposition, mais dégage, pendant la distillation à l'air libre, de l'acide chlorhydrique. Le point d'ébullition n'est pas fixe, et je n'ai pu, malgré un grand nombre de rectifications dans le vide, l'obtenir pur.

Le mélange du dérivé monochloré et du dérivé bichloré a été chauffé en tube scellé à 130°-140° avec environ dix volumes de potasse alcoolique (1), pendant dix heures. On ouvrit les tubes à la lampe, ils ne présentaient pas de pression ; le liquide qu'ils renfermaient possédait une odeur fortement acétylénique. On traita par l'eau, le liquide surnageant fut séché et distillé. On recueillit une première fois

(1) Potasse, 2 parties ; Alcool, 1 partie.

tout ce qui passait jusqu'à 80°; ce liquide ayant été rectifié, on conserva tout ce qui passait jusqu'à 40°.

Le point d'ébullition n'a pu être nettement observé, à cause des soubresauts très violents du liquide; celui-ci m'a semblé néanmoins passer vers 30°.

Le liquide a été combiné au nitrate d'argent ammoniacal : la combinaison est instantanée. Le produit est blanc, très soluble dans l'alcool dont il est précipitable en partie par l'eau. Il est soluble aussi, mais en très faible proportion, dans l'eau.

La solution alcoolique bouillante donne par refroidissement de petites aiguilles prismatiques. Chauffée, elle noircit assez fortement et il se produit, au bout d'un certain temps, un beau miroir métallique.

Le dosage d'argent, dans la combinaison, a donné les résultats suivants :

Substance...............	0,4988
AgCl...................	0,4095

La théorie demande pour $C^5H^7Ag, AgCl$ pour 100 = 82; on a trouvé 82,09.

Le mode d'obtention, les propriétés du carbure et surtout la solubilité dans l'alcool de son dérivé argentique, fait nettement mis en lumière par M. Bruylants (¹), nous indiquent que nous avons affaire à l'isopropylacétylène

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ \quad \quad CH - C \equiv CH. \\ CH^3 \nearrow \end{matrix}$$

Peut-on dire que l'isomère de ce carbure, le diméthylallène

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ \quad \quad C = C = CH^2 \\ CH^3 \nearrow \end{matrix}$$

se forme dans la même réaction ? Il est difficile de trancher

(¹) BRUYLANTS, *Berichte*, t. VIII, p. 407.

la question, surtout à cause de la solubilité du dérivé argentique du premier de ces corps dans l'alcool.

Je pense cependant que l'on peut répondre négativement. En effet, le précipité argentique fut lavé par l'alcool en petite quantité, la solution alcoolique fut traitée par l'eau et il n'a pas surnagé de carbure. Il serait possible, néanmoins, que, dans le cas où il existerait en très petite quantité, le corps formé se trouvât retenu par le précipité argentique produit au moment de l'addition de l'eau.

Ainsi donc, contrairement à l'idée émise par M. Bruylants, la présence d'un carbone tertiaire au voisinage du groupe CCl^2 ne donne pas naissance à un carbure allénique, mais il se forme, comme d'ordinaire, un carbure acétylénique. En résumé, l'enlèvement de l'hydrogène dans les carbures bihalogénés ne se fait pas de la même façon que dans les dérivés monosubstitués des carbures saturés. Je vais indiquer dans un tableau la façon dont se fait cet enlèvement.

$R - CH^2 - CCl^2 - CH^3$ (M. Friedel).

$R - CH^2 - C \equiv CH$

Acétylénique.

On a obtenu ainsi l'allylène avec l'acétone; l'éthylacétylène avec le méthyléthylcarbonyle, le propylacétylène avec le méthylpropylcarbonyle, le nonylacétylène avec le méthylnonylcarbonyle, le phénylacétylène avec le méthylphénylcarbonyle :

$R - CH^2 - CCl^2 - CH^2 - R$ (M. Bruylants).

$R - C \equiv C - CH^2 - R$

Acétylénique substitué.

On a obtenu l'héthylpropylacétylène avec le dipropylcarbonyle :

$$\begin{array}{l} R - CH^2 - \underset{Br}{CH} - \underset{Br}{CH} - R \text{ (M. Limpricht)} \\ R - CH^2 - C \equiv C - R \end{array}$$

On a obtenu le caprylène et probablement les carbures de M. Truchot :

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R' \diagup \end{matrix} CH - \underset{Br}{CH} - \underset{Br}{CH^2} \quad \text{(M. Eltekoff).}$$

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R' \diagup \end{matrix} CH - C \equiv CH$$

On a obtenu ainsi l'isopropylacétylène avec le bromure d'isopropyléthylène :

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} CH - CCl^2 - CH \begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix} \quad \text{(M. Henry)}$$

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} C = C = C \begin{matrix} \diagup R \\ \diagdown R \end{matrix}$$

On a obtenu le tétraméthylallène avec l'isobutyrone :

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} \underset{Br}{C} - \underset{Br}{CH} - CH^3 ? \quad \text{(MM. Flavitsky et Kriloff).}$$

On a opéré sur le bromure de triméthyléthylène.

J'ai ajouté à cette série, en opérant avec le méthylisopropylcarbonyle, l'isopropylacétylène :

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} CH - CCl^2 - CH^3$$

$$\begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} CH - C \equiv CH$$

et je me propose de reprendre le travail de MM. Flavitsky et Kriloff.

En résumé, les carbures qui possèdent le groupement $- C \equiv CH$ précipitent les réactifs cuivreux et argentique; ils se combinent de plus au bichlorure de mercure. Ils donnent naissance par hydratation, à part le premier terme, à des méthylacétones.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA VITESSE D'ÉCOULEMENT DES LIQUIDES PAR UN ORIFICE A MINCE PAROI;

PAR M. TH. VAUTIER.

HISTORIQUE.

L'expression de la vitesse d'écoulement de l'eau est due à Torricelli [1].

Considérons un large vase muni d'un orifice en mince paroi, au-dessus duquel le niveau du liquide se trouve à une hauteur h; le jet s'échappe en ayant à sa naissance la vitesse d'un corps tombant en chute libre du niveau supérieur à celui de l'orifice, c'est-à-dire que l'on a

$$v = \sqrt{2gh}.$$

Cette loi a été vérifiée expérimentalement par Mariotte [2] et Guglielmi [3]. Daniel Bernoulli [4] en a donné une démonstration théorique, en négligeant les forces de frottement.

Si l'on suppose que le jet soit lancé horizontalement avec une vitesse initiale $v = \sqrt{2gh}$, il décrira une parabole

$$y = -\frac{x^2}{4h},$$

comme le ferait un projectile dans les mêmes conditions,

---

(1) TORRICELLI, *Trattato del moto dei gravi*. Florence; 1641.
(2) MARIOTTE, *Traité du mouvement des eaux*. Paris; 1686.
(3) GUGLIELMI, *Trattato fisico matematico della natura dei fiumi*. Bologna; 1697-1712.
(4) D. BERNOULLI, *Hydrodynamica*. Strasbourg; 1738.

équation dans laquelle x et y sont les coordonnées d'une molécule par rapport à deux axes rectangulaires, l'un vertical, l'autre horizontal, dont le plan est perpendiculaire à la paroi et passe au centre de l'orifice.

Ainsi la veine doit avoir une portée telle qu'en plaçant une surface horizontale à une distance $-y$ au-dessous de l'orifice, elle la rencontre à une distance x déterminée par la relation

$$\frac{x^2}{4} = -hy.$$

Cette remarque a servi de point de départ aux meilleures vérifications expérimentales que l'on ait faites de la vitesse d'écoulement à l'orifice. Utilisée d'abord par Torricelli, elle a été reprise par divers savants. Bossut [1], dans son *Hydrodynamique*, rapporte deux expériences dans lesquelles il a mesuré la portée d'un jet d'eau émis par un orifice circulaire de $13^{mm},5$ de diamètre sous des pressions de $2^m,92$ et $1^m,299$; la vitesse réelle diffère de la vitesse théorique de 0,013 et de 0,009 de sa valeur.

On doit à Michelotti des expériences analogues [2], relatives à un orifice de $27^{mm},1$ de diamètre : la pression a varié de $2^m,29$ à $7^m,17$; la vitesse trouvée concorde avec la vitesse calculée à 0,007 ; 0,012; 0,017. Ces faibles différences, qui augmentent un peu avec la charge, sont attribuées à la résistance de l'air.

En réalité, la plupart des recherches expérimentales qui ont eu pour objet l'étude de l'écoulement des liquides ont été faites par un procédé moins direct qui consiste à mesurer la quantité de liquide écoulé dans un temps donné, ou la dépense. En assimilant le jet à un cylindre ayant pour

---

(1) *Traité théorique et expérimental d'Hydrodynamique.* Nouvelle édition, t. II, p. 107, an IV de la République.

(2) D'Aubuisson, *Traité d'Hydraulique.* 2e édition, p. 43.

base la section s de l'orifice et pour hauteur la vitesse par seconde $v = \sqrt{2gh}$, la dépense Q doit être égale à $s\sqrt{2gh}$. L'expérience montre que l'on a

$$Q = ms\sqrt{2gh},$$

m étant un coefficient qui n'est constant qu'entre des limites restreintes. Cette différence est due à ce fait, signalé par Newton (¹), que le jet se contracte à sa sortie de l'orifice jusqu'à une certaine distance, à partir de laquelle il devient à peu près cylindrique ; c'est la section à la naissance de ce cylindre ou *section contractée* que l'on doit multiplier par la vitesse pour avoir la dépense réelle.

Mais la contraction de la veine n'est pas constante (²) ; elle dépend de la forme des orifices, de leurs dimensions (³), de la hauteur d'eau. Sa détermination offre quelque incertitude ; elle a été faite au moyen d'un compas sphérique ou d'instruments analogues qui, d'après les auteurs, « ne permettent pas d'apprécier un demi-millimètre », ce qui introduit une erreur relative croissante à mesure que les sections diminuent.

On s'est borné en général à comparer (⁴) la dépense réelle à la dépense théorique pour tous les cas de la pratique, et à déterminer leur rapport, que l'on appelle *coefficient de la dépense théorique*. On possède de nombreuses expériences sur ce sujet, relatives en général à des jets de grande section, notamment celles de Poncelet et Les-

(¹) NEWTON, *Philosophiæ naturalis principia mathematica*. Londres ; 1687.

(²) On sait aussi que la section contractée se forme à des distances variables de l'orifice.

(³) HACHETTE, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. III, p. 78 ; 1816.

(⁴) MORIN, *Hydraulique*. 2ᵉ édition, p. 14.

bros (orifices carrés de $0^m,20$), et celles de M. Graeff [1], faites au réservoir du Furens (orifices de $0^{mq},002$ à $0^{mq},011$); l'une des conclusions communes à ces Mémoires est que, « pour un orifice donné, le coefficient de réduction tend à devenir constant au delà d'une certaine limite de charge ».

Enfin, on attribue l'existence de la contraction à l'obliquité des filets liquides qui, réunis par leur cohésion réciproque, convergent de toutes parts vers l'orifice et ne deviennent parallèles qu'à une certaine distance du vase.

On a aussi étudié [2] l'influence de la constante capillaire sur la dépense; M. Isarn [3] a montré que la section contractée augmente lorsque la constante capillaire diminue.

Il résulte de l'ensemble des documents relatifs à la contraction que, si l'on veut déduire de la dépense la vitesse moyenne du jet dans une section déterminée, il faut mesurer dans chaque cas particulier le diamètre de la section considérée, ce qui peut se faire aisément aujourd'hui par l'emploi de la photographie.

Les deux méthodes expérimentales au moyen desquelles on a vérifié la loi de Torricelli donnent la vitesse moyenne; la première seule a fourni des mesures exactes; elle a été appliquée à des écoulements sous des charges dépassant 1^m, à travers des orifices supérieurs à $0^m,01$, c'est-à-dire dans des conditions où les forces très petites que l'on néglige dans l'établissement de la formule de Torricelli ne peuvent avoir d'influence notable.

Les belles recherches de Savart ont été faites, il est vrai, avec des orifices de 3^{mm}, 6^{mm}, etc., mais elles ont eu pour

---

(1) *Mémoires des Savants étrangers*, t. XXVIII.

(2) GIRARD, *Mémoires de l'Académie*, t. I; 1810.

(3) ISARN, *Journal de Physique*, t. IV, p. 167; 1875.

objet la constitution de la veine et non sa vitesse ([1]).

La seconde méthode a surtout un intérêt pratique; il serait peu exact de déduire la vitesse de la dépense, puisque les mesures de section du jet sont peu approchées, étant donnée la manière dont elles ont été faites.

On s'est proposé dans le présent travail d'étudier une méthode et de construire des appareils qui permettent de mesurer directement la vitesse d'un mouvement d'une manière générale.

On s'en est servi pour mesurer la vitesse d'écoulement d'un liquide par un orifice en mince paroi, suivant l'axe du jet; on a d'abord employé l'eau sous de faibles charges pour lesquelles, d'après ce qui précède, les mesures font défaut et les inexactitudes possibles de la loi de Torricelli ont le plus de chance de se manifester.

On a fait ensuite des expériences analogues sur la vitesse de liquides visqueux sur lesquels on ne connaît pas de données de cette nature.

On a mesuré la dépense de ces liquides; des photographies de la forme des jets ont permis de connaître leur section et, par suite, leur vitesse moyenne.

CHAPITRE I.

MÉTHODE GÉNÉRALE. — SON APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA VITESSE D'ÉCOULEMENT DE L'EAU PAR LE PROCÉDÉ DU MIROIR TOURNANT.

La mesure directe de la vitesse d'écoulement d'un liquide par un orifice en mince paroi peut s'obtenir par une méthode générale susceptible de nombreuses applications et dont le principe bien connu s'énonce ainsi :

La résultante V *de deux vitesses simultanées* v *et* v', *dont un point* P *est animé, est représentée en grandeur*

([1]) FÉLIX SAVART, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LIII, p. 337; 1833.

et en direction par la diagonale du parallélogramme construit sur les droites qui représentent ces vitesses.

On a

$$V = \sqrt{v^2 + v'^2 + 2vv'\cos(v, v')},$$

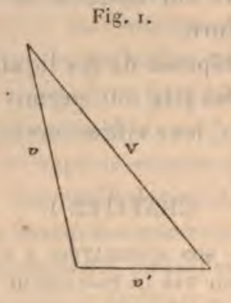
$$\sin(V, v) = \frac{v'}{V}\sin(v, v'),$$

$$\sin(V, v') = \frac{v}{V}\sin(v, v').$$

Ces trois équations déterminent complètement trois quelconques des inconnues, quand on connaît les trois autres parmi lesquelles au moins une vitesse sera donnée.

Le point P peut être figuré à l'intérieur d'un jet transparent qui s'écoule, par une petite bulle liquide choisie de manière à être visible dans la veine, et à en prendre la vitesse v qu'il s'agit de déterminer. Si l'on projette

Fig. 1.



l'image de la bulle sur un écran, cette image se déplacera avec la même vitesse ([1]) à la surface de l'écran; imprimons-lui en même temps une vitesse connue v' suivant une direction déterminée (v, v') : la résultante V de ces deux vitesses simultanées sera représentée en grandeur et en direction par une ligne inclinée (V, v'). Connaissant

([1]) Nous supposons actuellement que le rapport de l'image à l'objet soit égal à l'unité.

v', (v, v') et (V, v'), on en déduit la vitesse v de la bulle et, par suite, celle du jet.

J'ai employé cette méthode de deux manières distinctes au point de vue expérimental : dans une première série de mesures, l'image de la bulle, avant de tomber sur l'écran, se réfléchit sur un miroir tournant qui lui donne une vitesse connue v' ; dans une autre série, l'image se projette directement sur une plaque photographique à laquelle on communique une vitesse déterminée v' ; peu importe en effet, au point de vue de la composition des vitesses, que ce soit l'image ou l'écran qui se déplace ; la seule condition nécessaire, c'est qu'il y ait un mouvement relatif connu de l'un par rapport à l'autre.

On remarquera que cette méthode ne donne pas la vitesse moyenne du jet, mais la vitesse suivant une trajectoire déterminée à l'intérieur du jet, c'est-à-dire l'espace parcouru dans un temps donné le long d'un filet ou plutôt d'un ensemble de filets liquides très voisins, élément qui échappe aux mesures faites par la dépense.

Dispositions communes aux deux méthodes. — Avant de parler de la méthode du miroir tournant et de la méthode graphique, j'indiquerai quelques dispositions qui leur sont communes, notamment ce qui concerne l'un des vases à écoulement : on en trouvera le dessin sur une partie de la *fig.* 22, qui est une vue d'ensemble comprenant, en outre, des appareils dont il sera parlé ultérieurement. Les divers récipients qui contiennent l'eau ou les liquides à étudier sont des vases semblables, ne différant que par la hauteur ou le diamètre : ils se composent d'un large tube cylindrique en verre, fermé à une extrémité par une plaque de laiton dressée et polie de manière à présenter une surface plane, au centre de laquelle est percé un orifice. Le cylindre est mastiqué sur le fond métallique dans une position telle que son axe passe très sensiblement par le centre de l'orifice.

Il est nécessaire de placer cet appareil sur un support rigide : on a pris deux blocs de pierre reliés par des barres de fonte (non figurées); on y a fixé quatre consoles; chacune d'elles porte vers son extrémité une vis calante.

On place le vase sur trois de ces pointes, qui permettent de rendre la plaque de laiton horizontale; ce réglage étant fait, on amène la quatrième pointe au contact. Des trous coniques évasés reçoivent les extrémités de ces vis : tout déplacement de l'appareil est ainsi évité.

On a intérêt à ce que le jet soit visible le plus près possible de l'orifice : l'épaisseur de la plaque en masque déjà une partie; aussi a-t-on employé pour fermer le vase une rondelle *i* (*fig.* 2), solidaire d'un levier *ed* articulé en

Fig. 2.

e; celui-ci étant relevé et accroché horizontalement à un arrêt *f*, la rondelle vient s'appliquer sur l'orifice, sans en toucher le bord supérieur, et arrête l'écoulement. Lorsque le levier est vertical, le jet s'échappe et peut être vu à partir de la face inférieure de la plaque.

Avant de fixer la plaque de laiton au cylindre de verre, on l'a percée [1] d'un trou conique très évasé, qu'on a

[1] Il eût été plus facile de pratiquer l'orifice dans une petite pièce métallique qu'on aurait vissée sur le fond du vase; mais, en opérant ainsi, le plan de l'orifice ne conserve pas longtemps son niveau, par

travaillé de manière à obtenir un orifice circulaire en mince paroi, à arête vive et régulière; on achève le polissage au rouge d'Angleterre employé pour les miroirs. Parmi ceux que j'ai utilisés, je n'ai découvert aucune aspérité appréciable en les regardant avec un microscope à long foyer; le diamètre de chacun d'eux a été mesuré dans deux sens rectangulaires : les différences sont comprises entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{2}{100}$ de millimètre au plus; le diamètre peut donc être considéré comme constant à environ $\frac{1}{300}$ de sa valeur, l'orifice le plus employé ayant environ 6^{mm} de diamètre.

Le vase étant sur son support et plein d'eau, on laisse le jet s'écouler; il paraît alors immobile et ressemble à une tige de cristal; mais en général il se déforme bientôt en prenant les apparences diverses étudiées par M. Magnus ([1]); en même temps, on voit à l'intérieur du récipient le liquide éprouver un mouvement giratoire ([2]).

Il suffit, pour rendre au liquide sa tranquillité primitive, de placer dans le réservoir des cloisons verticales (non représentées dans la *fig.* 22). Cette précaution n'est plus nécessaire quand le vase, au lieu de contenir de l'eau, est rempli d'un liquide visqueux.

Il faut pouvoir introduire au sein du récipient les bulles qui, en passant dans le jet, doivent y former des mires mobiles permettant l'application de la méthode indiquée plus haut; pour les diriger dans l'axe du jet, on place (*fig.* 22) un tube L de manière que son axe coïncide sensiblement avec la verticale passant au centre de l'orifice. Il entre à

---

suite des tassements du joint; de plus, le fond du vase n'est plus parfaitement lisse au voisinage de l'orifice, c'est-à-dire dans la partie où cela est le plus nécessaire.

([1]) MAGNUS, *Poggendorff's Annalen*, t. XCV, p. 1; 1855.

([2]) On sait que la vitesse angulaire ω de ce mouvement est inversement proportionnelle au carré de la distance r à l'axe, c'est-à-dire qu'on a $\omega r^2 =$ const. (RESAL, *Mécanique générale*, t. II, p. 200.)

frottement doux dans un second tube métallique dont la base glisse dans une rainure taillée dans la règle *a*, supportée elle-même par deux colonnes; celles-ci ont leurs extrémités supérieures filetées et munies de pièces permettant de rendre horizontale la règle *a* qui peut encore se déplacer un peu parallèlement à elle-même. En somme, le tube L pourra prendre deux mouvements rectangulaires. Enfin, on peut le baisser ou l'élever à volonté.

Il s'agit maintenant de savoir à quelle distance de l'orifice doit se trouver l'extrémité inférieure de ce tube pour que sa présence n'introduise pas de perturbation dans l'écoulement; or la région où se manifeste visiblement l'activité de l'orifice cesse très près de lui. C'est du moins ce qui résulte de l'expérience suivante (¹) : on prend l'un des vases à écoulement, dont l'orifice a 6^{mm} de diamètre (*fig.* 2); on verse de l'eau jusqu'à ce que le niveau A′A′ atteigne 10^{cm} de haut, puis une couche d'huile AA, A′A′ de 15^{cm}; les deux liquides étant en repos, on les laisse s'écouler et l'on constate que leur surface de séparation A′A′ reste plane tant qu'elle est à plus de 10^{mm} de l'orifice; puis elle se déforme partiellement. Lorsque A′A′ est venu en B′B′, il se produit, vers le centre seulement, une convexité C tournée vers le fond du vase et dont la projection horizontale est limitée à un cercle ayant un diamètre d'environ une fois et demie celui de l'orifice. Cette convexité devient plus forte à mesure qu'elle se rapproche de l'orifice, et finit par y pénétrer sans en toucher les bords; le jet d'eau contient à ce moment un jet d'huile qui s'écoule en même temps que lui (*fig.* 3).

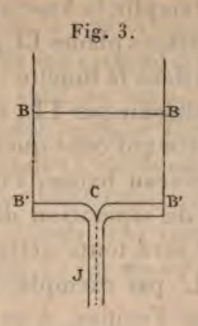
La déformation commence à être visible à une distance de l'orifice qui ne varie qu'entre des limites restreintes,

---

(¹) Une expérience analogue avait déjà été faite par M. H. Tresca, mais sans prendre de mesures (*Mém. Sav. étrangers*, t. XVIII, p. 764).

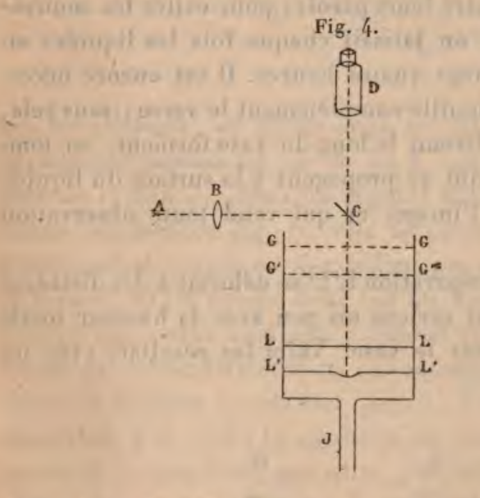
lorsque le diamètre de l'orifice et la pression changent notablement : on le verra plus loin.

Fig. 3.



Les observations faites en regardant la surface de séparation de deux liquides, vue par transparence, donnent seulement le sens général du phénomène. Pour arriver à des résultats plus précis, je dispose, comme l'indique la *fig.* 4, un collimateur formé d'une croisée de fils A au

Fig. 4.



foyer d'une lentille B, une glace C à faces parallèles et une lunette D ; on verse dans le réservoir une couche de nitrobenzine et d'essence de térébenthine en proportions

telles que sa densité soit égale à celle de l'eau; cette couche occupe une hauteur de 2^{cm} environ, son niveau est en LL. On achève de remplir le vase avec de l'eau jusqu'en GG. Chacune des surfaces planes LL, GG réfléchit l'image des fils que l'on voit dans la lunette : occupons-nous seulement de l'image réfléchie par LL, car c'est seulement la forme de cette surface qui offre quelque intérêt. Lorsque le jet s'écoule, le niveau baisse, l'image reste au point tant que la surface de séparation des deux liquides LL est plane; mais elle perd toute netteté lorsque cette surface, arrivée en L'L' par exemple, devient convexe par suite du voisinage de l'orifice. A ce moment, on note la hauteur totale des deux liquides.

Il suffit d'une légère déformation pour troubler complètement l'image; ainsi on ne peut pas laisser dans le réservoir les cloisons verticales dont il a été question, à cause de la convexité, cependant bien faible, qui se forme par capillarité entre leurs parois; pour éviter les mouvements giratoires, on laissait chaque fois les liquides en repos pendant vingt-quatre heures. Il est encore nécessaire que l'eau mouille complètement le verre; sans cela, les gouttes qui glissent le long du vase forment, en tombant, des ondes qui se propagent à la surface du liquide et font osciller l'image, ce qui rend toute observation impossible.

La surface de séparation L'L' se déforme à des distances D de l'orifice qui varient un peu avec la hauteur totale H du liquide dans le vase. Voici les résultats avec un orifice de $5^{mm},90$:

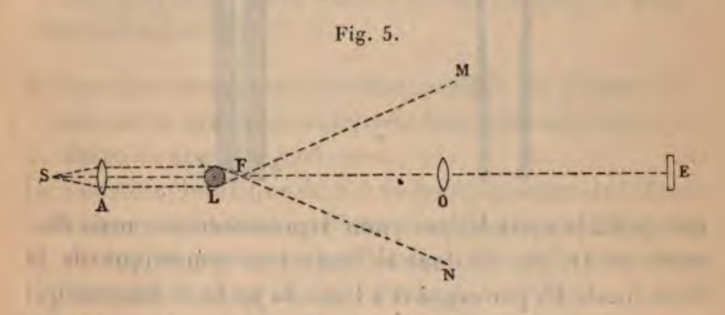
H.	D.
cm	cm
21,8	1,3
11,9	1,2
4,4	1,0

Avec un orifice de 4^{mm} de diamètre, D varie encore de $1^{cm},3$ à 1^{cm}, entre les mêmes limites de pression.

En résumé, pour que le tube L (*fig.* 22) se trouve tout entier en dehors de la région où se manifeste l'action de l'orifice, il suffit que son extrémité inférieure soit à plus de $1^{cm},3$ au-dessus du fond du vase.

Procédé à suivre pour projeter l'image des bulles. — Supposons maintenant que l'écoulement ait lieu et que des bulles soient entraînées constamment dans le jet, dont elles suivent l'axe. Pour obtenir leur image, il semble qu'il suffira de projeter (*fig.* 5) sur un écran E l'image du jet

Fig. 5.



qui les contient ; on dirige donc un faisceau de lumière parallèle et horizontal sur le jet L (perpendiculaire au plan de la figure), dont un objectif O donne en E une image représentée *fig.* 7 ; elle se compose d'une plage sombre *abcd* coupée en son milieu par un trait brillant et mince ; le jet exerce donc sur les rayons qui le traversent une action analogue à celle d'une lentille cylindrique de même diamètre et, par conséquent, à très court foyer. Le faisceau qui en sort (*fig.* 5) diverge suivant les directions FM, FN ; la quantité de lumière que le jet envoie à l'objectif est, par suite, très faible et son image *abcd* (*fig.* 7) paraît noire ; le trait brillant est l'image de la ligne focale F (*fig.* 5) (perpendiculaire au plan de la figure).

Cherchons à rendre visible sur l'écran un objet situé à l'intérieur de la veine liquide ; attachons par exemple, à 30^{cm} au-dessus de l'orifice, un fil vertical assez long pour que son extrémité libre pénètre dans le jet ; cette extrémité, que l'on aperçoit directement, ne se voit pas en projection ; mais elle apparaît sur l'écran, à condition de placer entre la source et le liquide (entre A et L, *fig.* 5)

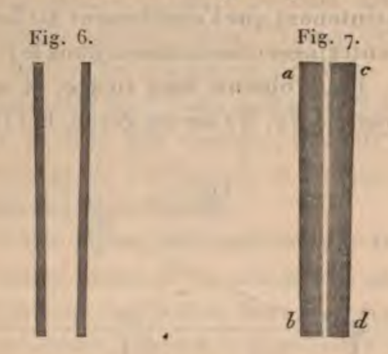


Fig. 6. Fig. 7.

une lentille cylindrique (non représentée ici, mais dessinée en D, *fig.* 8) dont le foyer soit symétrique de la ligne focale F, par rapport à l'axe du jet L ; le faisceau qui arrive à l'objectif O diverge alors beaucoup moins qu'avant, et l'image de la veine, devenue lumineuse dans sa plus grande partie, prend l'aspect indiqué *fig.* 6 ; on pourra donc obtenir ainsi l'image de toute bulle qui passera dans le liquide.

Il est nécessaire d'éclairer le jet par la lumière électrique ou le soleil ; on n'a obtenu aucun résultat appréciable avec d'autres sources, pas même avec la lumière Drummond, quoiqu'on ait varié de bien des manières la nature et la disposition des appareils concentrant les rayons sur le liquide. J'ai donc pris comme source soit le Soleil, soit une lampe Reynier recevant un courant d'environ 35 ampères fourni par une série d'accumulateurs (¹).

(¹) Accumulateurs genre Faure-Sellon-Volckmar.

On ne peut employer directement le courant d'une machine : les trépidations qui accompagnent la production mécanique de l'électricité se communiquent au jet et rendent les mesures incertaines, à moins que les machines ne soient très loin du laboratoire.

Méthode du miroir tournant.

L'application de la méthode générale (p. 293) à la mesure de la vitesse d'écoulement d'un liquide peut être faite à l'aide d'un miroir tournant.

Les *fig.* 8 et 9 représentent schématiquement la disposition des appareils [1] :

B, lentille donnant un faisceau parallèle de rayons émanant de la source S, enfermée dans une lanterne;
C, fente à ouverture variable ;
D, lentille cylindrique de 8^{cm} de foyer donnant de la fente C une image située à 2^{mm} environ du jet entre F et D ;
E, écran qui protège la lentille des gouttes liquides produites au moment de l'ouverture de l'orifice ;
G, objectif muni d'un diaphragme de 15^{mm} ;
H, miroir plan argenté, mobile autour d'un axe vertical ;
I, écran sphérique sur lequel se forme l'image du jet ;
K, récipient cylindrique ;
L, tube directeur des bulles (p. 297) ;
M, règle verticale divisée en millimètres.

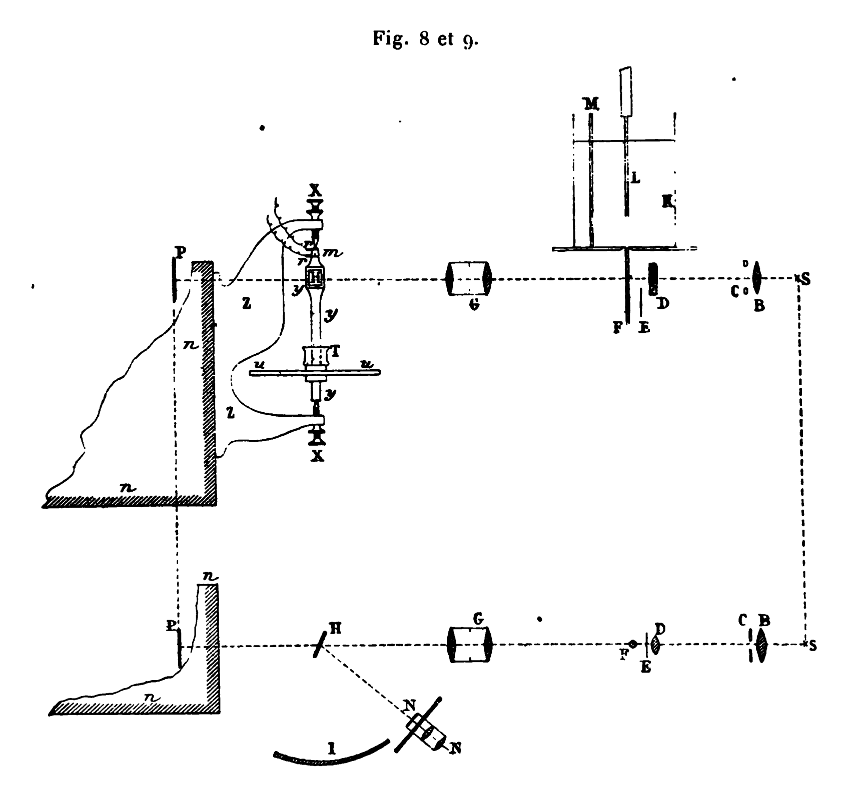
On fait passer un fil à plomb au centre de l'orifice et un autre suivant l'axe de rotation XX du miroir ; ils déterminent un plan vertical dans lequel on centre les appareils.

---

[1] On ne tiendra pas compte pour le moment de l'appareil NN, dont l'usage sera indiqué ultérieurement.

Lorsque le jet s'écoule, son extrémité libre est reçue sur une planche presque verticale, isolée du sol afin que

Fig. 8 et 9.



les vibrations du liquide ne se transmettent pas au support du réservoir ([1]).

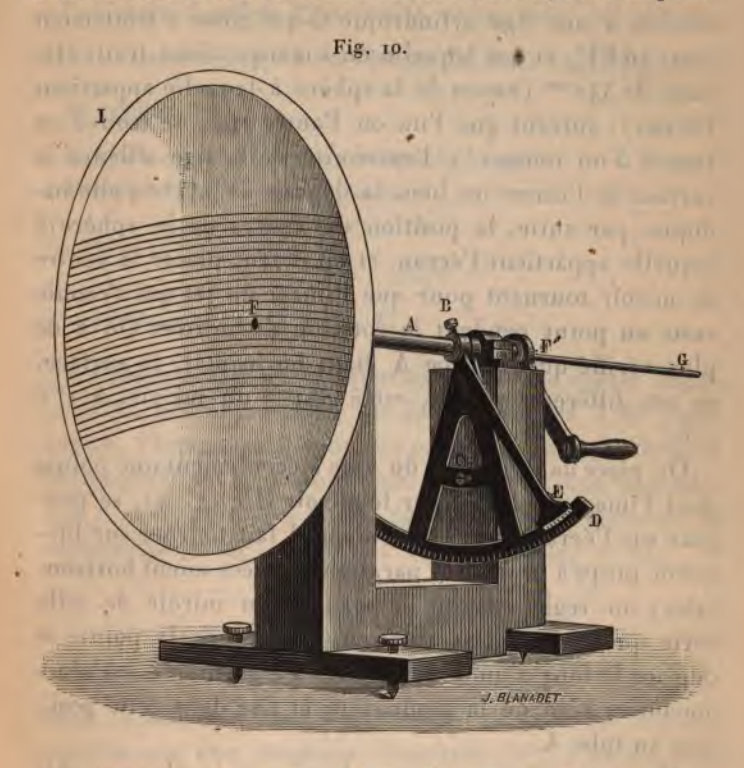
L'écran I (*fig.* 10) est une calotte sphérique ([2]), qui

([1]) Savart (F.), *Annales de Chimie et de Physique*, t. LIII ; 1833.

([2]) Pour l'obtenir, on cintre une barre de fer, puis on décrit à sa surface une demi-circonférence avec un rayon de 341^{mm} ; on lime le métal de façon à former un biseau à arête vive suivant l'arc tracé : le gabarit ainsi obtenu est serré entre deux pivots rigides, scellés dans une pierre sur laquelle on place quelques briques que l'on recouvre de terre à modeler ; en le faisant osciller, on arrive aisément à donner au

se visse, par une rondelle située à son pôle, sur un tube A maintenu par deux paliers sur un pied à vis calantes. Ce tube traverse à frottement doux les supports annulaires d'un vernier E et d'un arc de cercle D divisé ; l'arc ne peut

Fig. 10.



pas se déplacer dans son plan, grâce à un arrêt fixé contre la paroi C, mais le vernier E, rendu solidaire du tube A par une vis de pression B, se meut avec lui et permet de lire, à la minute près, les angles dont l'écran tournera sur lui-même.

On décrit, à la surface de l'écran, des parallèles dis-

---

gâteau la forme sphérique : on moule sur cette surface l'écran (*fig.* 10) au moyen d'un mélange de plâtre et de chanvre.

tantes de 2^{mm} à 3^{mm}, qui serviront de repères pour les mesures ultérieures.

Réglage. — Deux orifices circulaires F, F′, percés suivant l'axe de rotation, permettent de donner cette direction à une tige cylindrique G qui glisse à frottement doux en FF′, et sur laquelle on a marqué deux traits distants de 341^{mm} (rayon de la sphère à laquelle appartient l'écran) : suivant que l'un ou l'autre trait se trouve en regard d'un index [1], l'extrémité de la tige affleure la surface de l'écran ou bien la dépasse de 341^{mm} ; elle indique, par suite, la position du centre de la sphère à laquelle appartient l'écran, et où il faut placer le centre du miroir tournant pour que l'image du jet qui s'écoule reste au point pendant la rotation du miroir. On a de plus vérifié que, le tube A étant horizontal, la surface, en ses différents points, est à 341^{mm} du miroir, à 1^{mm} près.

On place dans l'orifice du vase à écoulement une pointe dont l'image, réfléchie par le miroir H (*fig.* 9), se projette sur l'écran, que l'on a d'abord fait tourner sur lui-même jusqu'à ce que les parallèles tracées soient horizontales ; on règle ensuite la position du miroir de telle sorte que, pendant sa rotation, l'image de la pointe se déplace le long d'un de ces traits. Le vernier E est alors amené au zéro de la graduation et fixé dans cette position au tube A.

Mesure. — Supposons que le vase à écoulement soit ouvert : la veine liquide s'échappe à travers l'orifice et des bulles passent sans cesse suivant son axe ; si, pendant qu'une bulle se déplace verticalement dans le jet, le miroir imprime à son image un mouvement horizontal, on voit sur l'écran une ligne inclinée résultant de la composition des deux vitesses rectangulaires ; on fait tourner l'écran sur

---

(1) On prend comme index la face extérieure de l'orifice F′.

lui-même d'un angle α, pour lequel les traits de repère, primitivement horizontaux, deviennent parallèles à cette ligne. Soient

v la vitesse cherchée d'une bulle, et par suite celle du jet;

Kv la vitesse verticale de l'image de cette bulle $\left(\frac{1}{K}\right.$ étant le rapport $\left.\frac{\text{objet}}{\text{image}}\right)$;

v' la vitesse horizontale de la même image,

α l'inclinaison de la résultante,

on aura

$$Kv = v' \tang \alpha,$$

α est lu sur le cercle divisé D.

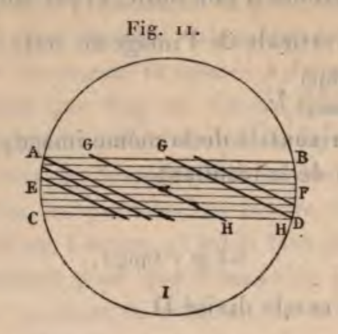
La mesure de v se déduit aisément de la vitesse angulaire du miroir; lorsque ce dernier tourne d'un angle donné, l'image qu'il réfléchit parcourt un angle double. Supposons que le miroir fasse n tours en une seconde, soit r sa distance à l'écran, égale à 341^{mm} (rayon de la surface sphérique); on aura $v' = 4\pi rn$ et, par suite,

$$v = \frac{4\pi r}{K} n \tang \alpha.$$

Forme des images. — Quel est l'aspect de l'écran pendant la marche d'une expérience? Si la veine liquide, éclairée sur une longueur d'environ 5^{cm}, s'écoule sans qu'aucune bulle n'y passe, on voit une plage blanche de 5^{cm} de haut occupant la largeur de l'écran. Toute trépidation provenant de la rue, insensible pour un observateur qui regarde directement le jet, se traduit immédiatement par une ondulation des bords de cette plage, ou par une traînée large et sombre qui la traverse de haut en bas, si c'est un choc produit dans une pièce voisine. Il y a là un moyen très sensible de s'assurer que le jet est tranquille.

Dès que les bulles arrivent dans le jet, cette plage ABCD (*fig.* 11) est sillonnée de lignes sombres sensiblement parallèles GH, inclinées sur l'horizon, en nombre égal à celui des gouttelettes qui se succèdent dans la veine

Fig. 11.



et qui sont coupées par les traits de repère EF. Les lignes GH sont bien réellement les images des bulles ; pour s'en assurer, on place dans le récipient (*fig.* 8), sur le tube L, un entonnoir à robinet ; on y verse du chloroforme coloré en rouge, qu'on laisse s'écouler goutte à goutte dans le jet : si le miroir tourne lentement, on voit sur l'écran des bulles rouges comprises entre deux traits noirs AA, BB (*fig.* 12) ; leur forme est celle

Fig. 12.

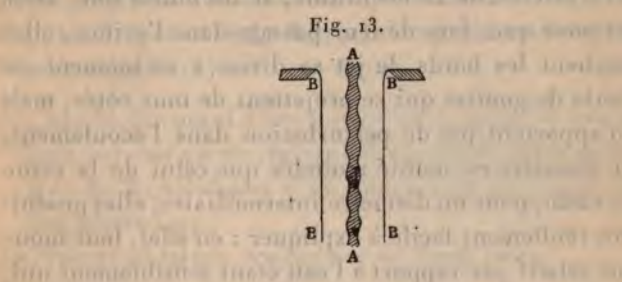


d'ellipsoïdes peu différents de sphères et dont le grand axe est parallèle au sens CC de l'écoulement. Si les gouttes

deviennent de plus en plus petites, les traits AA, BB se rapprochent et finissent par se superposer ; condition qui sera la plus favorable pour les mesures ultérieures, puisqu'alors la masse de ces mires mobiles sera une petite fraction de celle du jet (p. 320).

Si le liquide coloré s'écoule en jet à surface lisse et continue, la plage blanche garde l'aspect uni en s'estompant un peu; mais si ses bords prennent à l'intérieur de la veine BBBB la forme AA indiquée *fig.* 13, les renflements se

Fig. 13.



voient sur l'écran comme si chacun d'eux était une goutte.

Nature des bulles. — On a injecté différents liquides, tels que sulfure de carbone, nitrobenzine, bromoforme : ils donnent les mêmes apparences. Un moyen simple de faire varier la grosseur des bulles, c'est de mélanger deux liquides qui se dissolvent entre eux, ayant l'un une densité plus petite, l'autre une densité plus grande que celle de l'eau. En effet, supposons le réservoir (*fig.* 8) fermé; au moment où une goutte se détache de l'injecteur L, elle a un volume v tel que son poids, diminué de sa perte de poids $v \times 1$ dans l'eau, fasse équilibre à la tension superficielle f de la surface liquide-eau.

Soient A la constante capillaire, d la densité; quand la bulle supposée sphérique tombe, on a, d'après la loi de Tate,

$$vd - v \times 1 = f$$

ou, r étant le rayon de cette sphère,

$$v(d-1)=\frac{2\mathrm{A}}{r},$$

$$\tfrac{2}{3}\pi r^{4}(d-1)=\mathrm{A}.$$

Ainsi, pour une valeur donnée de A, le rayon des bulles sera très grand si $(d-1)$ est assez petit, et inversement.

J'ai fait des liquides de densité de plus en plus rapprochée de l'unité avec des proportions variables de nitrobenzine et d'essence de térébenthine; si les bulles sont assez grosses pour que, lors de leur passage dans l'orifice, elles en touchent les bords, le jet se divise à ce moment en une série de gouttes qui se projettent de tous côtés, mais elles n'apportent pas de perturbation dans l'écoulement, si leur diamètre est moitié moindre que celui de la veine d'eau; enfin, pour un diamètre intermédiaire, elles produisent un renflement facile à expliquer : en effet, leur mouvement relatif par rapport à l'eau étant sensiblement nul, elles tendent toujours à conserver la forme sphérique qu'elles prendraient dans un liquide en repos; au contraire, le jet s'amincit et, à une certaine distance de l'orifice, son rayon peut arriver à être égal à celui d'une goutte.

Si l'on cherche d'après cela de quelle nature et de quelles dimensions doivent être les bulles destinées aux mesures de vitesse d'écoulement de l'eau, on voit qu'il faut prendre un liquide qui ait la densité de l'eau, et qui se résolve, à l'extrémité de l'injecteur, en gouttes très petites : ces deux conditions sont tout à fait contradictoires.

Emploi d'une émulsion. — Mais on peut aisément tourner la difficulté; on prend 1^{vol} du mélange de nitrobenzine et d'essence de térébenthine de densité $=1$ et on l'agite avec 5^{vol} d'eau, de manière à produire une émulsion de gouttes très fines dont on remplit le tube injecteur, qui, dès lors, n'a pour but que de maintenir les bulles dans la direction de l'orifice. C'est la disposition

que j'ai adoptée pour presque toutes mes expériences.

M. Duclaux [1] a montré que deux liquides restent émulsionnés d'autant plus longtemps que leurs densités et leurs tensions superficielles sont plus voisines. J'ai pu remplir aisément la première condition; la seconde est suffisamment réalisée par le mélange indiqué pour qu'il reste à l'état de gouttes fines pendant le temps que le récipient met à se vider.

Rotation du miroir. — Le miroir est une lame de verre plane, argentée sur deux faces parallèles; il se place sur l'appareil représenté *fig.* 8, qui lui imprime un mouvement lent et régulier [2].

yy, axe en fer muni d'une cavité où le miroir H est maintenu par des vis de réglage; il est ajusté entre deux pivots X, X, solidaires d'un support en fonte ZZ, fixé à une pierre *nn*;
uu, volant en laiton, tourné sur ses deux faces;
T, poulie.

Le mouvement de rotation est communiqué et entretenu par une petite machine de Gramme à aimants Jamin, qui reçoit le courant produit par deux accumulateurs. On a intercalé dans le circuit une résistance auxiliaire qui permet d'augmenter ou de diminuer l'intensité du courant et, par suite, de faire varier la vitesse du miroir.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI, 1870.

(2) Dans une première série de mesures, le miroir est monté sur une sirène de Savart en relation avec un réservoir de 1mc, contenant de l'air que déplace un courant d'eau.

Le nombre de tours par seconde se déduit de la hauteur du son, que l'on évalue en comparant la note de la sirène à celle d'un diapason. Le mouvement du miroir ainsi entretenu peut être maintenu constant lorsque l'appareil tourne avec une vitesse suffisante, d'environ dix tours par seconde avec l'instrument que j'avais à ma disposition. Mais sa marche était moins régulière et plus difficile à mesurer pour des vitesses de un à deux tours, que j'avais intérêt à ne pas dépasser, comme on le verra ultérieurement (p. 322).

La poulie T est entraînée par une courroie en caoutchouc peu tendue, dont l'élasticité contribue à la régularité de la transmission.

Enfin, on a fixé un interrupteur de courant sur l'axe *yy*; c'est une bague cylindrique *m*, en cuivre rouge, munie sur la moitié de sa hauteur d'une petite lame d'ivoire encastrée dans l'épaisseur du métal; deux ressorts flexibles *r*, *r* appuient constamment sur cette surface; ils font partie d'un circuit comprenant une pile et un signal électromagnétique : ce dernier donnera une indication à chaque rupture ou fermeture du courant.

Appareils inscripteurs. — Devant un cylindre enregistreur enfumé on dispose les appareils suivants :

1° Le signal dont on vient de parler, qui inscrit chaque tour du miroir (tracé AA, *fig.* 14).

Fig. 14.

2° Un diapason dont le support est muni d'une vis qui permet de régler la pression de la plume sur le papier, et de deux arrêts qui le maintiennent dans la même situation dans toutes les expériences successives. On le fait vibrer par des coups d'archet que l'on interrompt au moment de tourner le cylindre (tracé BB, *fig.* 14).

3° Une plume réglée de manière à marquer un trait

dans le prolongement de celui que ferait le diapason au repos : elle trace donc l'axe de la sinusoïde décrite par le diapason en mouvement (tracé CC, *fig.* 14).

4° Un second signal électromagnétique, placé dans le circuit d'une pile et d'un interrupteur; à l'instant où l'on veut connaître la vitesse du miroir, on ferme le courant; le signal indique, en s'inscrivant, la région du tracé où il faudra faire cette mesure ultérieurement (tracé DD, *fig.* 14).

Le cylindre enregistreur se déplace suivant son axe devant tous les signaux qui sont fixes, et dont l'inscription est représentée *fig.* 14. De ces données, on peut déduire la vitesse du miroir tournant.

Mais il faut d'abord connaître le nombre de vibrations du diapason par seconde. J'ai tenu à le déterminer exactement, afin d'exprimer en valeur absolue les vitesses d'écoulement des liquides étudiés.

A cet effet, on a placé le diapason devant un cylindre enregistreur et, à côté de lui, un électro-aimant inscripteur qui marque un signal sur le tracé à chaque rupture ou fermeture d'un courant dont les interruptions sont produites à chaque oscillation double d'un pendule A battant à peu près la demi-seconde. La marche de l'appareil A a été comparée à celle de l'horloge B du laboratoire, dont la variation était notée journellement, grâce à la communication téléphonique qui existe entre la Faculté et l'observatoire de Saint-Genis-Laval; on envoie de Saint-Genis un signal convenu au moment où une pendule astronomique marque une heure déterminée.

En suivant pendant plusieurs jours la marche de A et B, j'ai trouvé que vingt oscillations complètes de la pendule A ont une durée de $19^s,9735$ à moins de $\frac{1}{20000}$ près. L'horloge B a une marche uniforme et sa correction est tout à fait négligeable dans le cas qui nous occupe : elle bat la seconde à $\frac{1}{80000}$ près.

La pendule A étant dans le circuit du signal et d'une pile, on fait vibrer le diapason avec un archet; on cesse de l'exciter, le cylindre enregistreur est mis en mouvement et l'on recueille sur le papier noirci autant de signaux que sa longueur le permet. On peut compter ensuite sur le tracé combien de vibrations sont comprises entre vingt signaux consécutifs : pendant leur durée, l'amplitude a varié de 1^{mm} à 3^{mm}, limites entre lesquelles le nombre de vibrations par seconde est indépendant de l'amplitude. On note la température $+ 28^{\circ}$ C. du laboratoire, qui n'a pas varié pendant les expériences faites entre 1^h et 3^h, c'est-à-dire au voisinage du maximum de la journée; on admet que c'est la température du diapason que l'on a eu soin de ne pas toucher avec la main et qui était en place depuis la matinée.

Deux tracés ainsi obtenus montrent que, pendant le temps représenté par 20 signaux de la pendule A, le diapason a marqué $2669^{vd},4$ sur le premier et $2668^{vd},8$ sur le second. Ces résultats ne diffèrent entre eux que de $0^{vd},6$, soit $\frac{1}{4448}$ de leur valeur, dont la moyenne est $2669^{vd},1$. Le temps correspondant à 20 signaux de la pendule A est $19^s,9735$. Le diapason fait donc $133^{vd},632$ par seconde $\left(n = \frac{2669^{vd},1}{19^s,9735}\right)$ à la température de 28°C.

Une partie des expériences de ce Mémoire dans lesquelles j'ai eu besoin d'un diapason ont été faites à des températures voisines de 28°; pour les autres, comprises entre 28° et 14°, j'ai adopté la correction que M. Kœnig [1] a trouvée en cherchant l'influence de la température ambiante sur la marche d'un diapason faisant 128^{vs} : pour 1°C., le nombre de vibrations varie de 0,00011172 de sa valeur.

On vient de voir que mon diapason fait $133^{vd},632$ à

(1) Kœnig, *Quelques expériences d'Acoustique*, p. 185 et 189.

28°, nombre déterminé directement; ce nombre, calculé pour la température de 14°, est $133^{vd},841$; la différence $0^{vd},209$, ou approximativement, $0^{vd},21$, qui représente la correction pour les températures extrêmes, ne dépasse donc pas $\frac{21}{13373}$, soit $\frac{1}{636}$ de la valeur à rectifier.

Pour évaluer l'approximation à laquelle le temps est connu, il faut encore tenir compte de l'erreur commise sur la lecture du tracé. Après avoir compté les 2669^{vd}, on mesure sur une machine à diviser, en suivant l'axe de la sinusoïde, la longueur, $1^{mm},5$ par exemple, qui sépare le premier signal de l'origine de la première vibration, dont on relève aussi le commencement et la fin. Soit 3^{mm} la longueur correspondant à une vibration ; elle représente un temps s exprimé en secondes par $s = 0{,}007483$; si le cylindre tourne régulièrement, la longueur additionnelle de $1^{mm},5$ correspond à un temps $\tau = \frac{s \times 1,5}{3}$; l'écart de ce pointé est inférieur à $0^{mm},05$, l'erreur relative sur la position du signal est donc inférieure à $\frac{0^{mm},05}{1^{mm},5} = \frac{1}{30}$. En visant le commencement et la fin de la vibration, on ne se trompe pas de $\frac{1}{20}$ de millimètre ; l'écart maximum sera donc de $\frac{1}{10}$ de millimètre si les erreurs de chaque bout s'ajoutent, ce qui introduit encore une erreur relative de $\frac{0^{mm},1}{3^{mm},0} = \frac{1}{30}$.

On voit que le temps τ sera connu au moins à $\frac{2}{30}$ ou $\frac{1}{15}$ de sa valeur égale à une demi-vibration. Il en résulte une incertitude maximum de $0^{s},0002494$.

Il faut relever de même la position du vingtième signal et évaluer le temps τ' à ajouter à la dernière vibration entière : on peut encore admettre que l'évaluation de τ' cause aussi une incertitude maximum de $0^{s},0002494$.

Enfin, si ces deux erreurs s'ajoutent, leur somme est $0^{s},0004988$ et, comme le temps du premier au vingtième

signal est $19^s,97$, l'erreur relative totale sera, dans le cas le plus défavorable, inférieure à $\frac{1}{40000}$.

En résumé, la valeur $n = \frac{2669^{vd},1}{19^s.9735}$ du diapason est donnée par deux tracés qui comprennent le même nombre de vibrations à $\frac{1}{4448}$ près, par leur lecture qui introduit une erreur inférieure à $\frac{1}{40000}$, par une pendule dont les indications concordent à $\frac{1}{20000}$ près. On peut donc considérer n comme connu à $\frac{1}{4000}$ près en valeur absolue.

Marche d'une expérience. — J'indiquerai maintenant la manière dont on conduit une expérience. Tout étant disposé comme le montrent les *fig.* 8 et 9, et les appareils enregistreurs étant prêts, on fait tourner le miroir et l'on règle approximativement sa vitesse au moyen de la résistance auxiliaire ; on place dans le récipient le tube contenant l'émulsion, qu'un repère permet de fixer toujours dans la même position et à la même distance de l'orifice ; on laisse le jet s'écouler. On fait tourner l'écran jusqu'à ce que ses traits fixes soient parallèles aux lignes images des bulles (p. 307). Quand le parallélisme est près d'être atteint, on met le cylindre enregistreur en mouvement ainsi que le diapason, on assure une dernière fois le pointé et, à l'instant où il paraît exact, on ferme le courant du second signal D (p. 312) en même temps qu'un aide interrompt l'écoulement du liquide, dont on relève la hauteur au-dessus de l'orifice. On lit l'angle α dont l'écran a tourné.

Le tracé permet de mesurer la vitesse du miroir; on a donc les éléments nécessaires pour calculer la vitesse du jet (p. 307). Voici les résultats trouvés pour la vitesse de l'eau suivant l'axe d'un jet qui s'écoule à travers un orifice en mince paroi de $5^{mm},90$ de diamètre : le centre

de l'écran est à $0^m,025$ au-dessous de l'orifice. Les vitesses sont exprimées en mètres par seconde.

Hauteur d'eau dans le réservoir h.	Vitesse du jet à $0^m,025$ au-dessous de l'orifice: d'après l'expérience.	Vitesse du jet à $0^m,025$ au-dessous de l'orifice: d'après la loi de Torricelli $v=\sqrt{2g(h+0,025)}$.	Différences.
m	m	m	m
0,235	2,25	2,26	— 0,01
0,225	2,16	2,21	— 0,05
0,225	2,25	2,21	+ 0,04
0,216	2,20	2,17	+ 0,03
0,162	1,99	1,91	+ 0,08
0,151	1,79	1,85	— 0,06
0,133	1,76	1,76	0
0,093	1,47	1,52	— 0,05

Quoique j'aie fait beaucoup d'expériences par ce procédé, je me contenterai de citer les nombres qu'on vient de lire : les autres séries n'apprennent rien de plus ; elles montrent, comme celle-ci, des écarts variables entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience. L'erreur relative moyenne du précédent Tableau est 0,025 (l'erreur moyenne des mesures de vitesses est de $\pm 0^m,046$). On ne pouvait s'attendre à une précision plus grande, si l'on observe que le pointé d'où résulte, en définitive, la valeur de la vitesse est fait sur un parcours de 2^{cm} à 3^{cm}, c'est-à-dire sur une longueur où la vitesse peut varier environ de $\frac{1}{40}$ suivant la région de l'écran où le pointé a été fait et qu'il n'est pas facile de connaître exactement. Mais les résultats obtenus m'ont paru suffisants pour montrer que cette méthode ne doit pas être rejetée. J'ai donc essayé d'en améliorer l'emploi en remplaçant l'écran sphérique par un appareil permettant de donner au pointé une plus grande précision, et en n'observant le jet que sur une longueur de 7^{mm} au plus, espace dans lequel sa vitesse ne varie guère que de $\frac{1}{70}$ de sa valeur.

Le viseur que j'ai employé pour mesurer l'inclinaison des images des bulles se compose (*fig.* 15) d'une glace circulaire plane de 12^{mm} de diamètre, à faces parallèles, sur laquelle sont gravés des traits parallèles distants de $\frac{1}{5}$ de millimètre (on l'a représentée à part en A); elle est placée au foyer d'un oculaire positif de faible gros-

Fig. 15.



sissement. Un tube relie ces deux pièces et permet la mise au point; il peut tourner autour de son axe au moyen d'un pignon qui engrène avec un disque muni d'une denture circulaire ; il est solidaire d'un vernier qui se déplace devant un cercle divisé et permet de lire à une demi-minute près les déplacements angulaires. On règle la position et la hauteur de cet appareil (NN, *fig.* 9) de telle sorte que la glace plane reçoive l'image du jet et que son centre soit situé dans un plan horizontal conte-

nant le centre de l'objectif et celui du miroir. Dans mes expériences, la distance HN a été de 341^{mm}.

Il faut amener les lignes marquées sur le verre à être parallèles à la direction [1] que le miroir imprime à l'image d'un point fixe situé dans l'orifice du vase à écoulement; on y arrive en plaçant une pointe suivant l'axe du jet et de manière que son image affleure l'un des traits. La coïncidence doit persister tout le long du trait pendant la rotation du miroir; on fait tourner la glace jusqu'à ce que ce résultat soit atteint; on note alors la position du vernier : c'est l'origine ω à partir de laquelle on comptera ses déplacements angulaires (c'est-à-dire le zéro de l'appareil).

La direction du jet et celle que le miroir imprime à son image doivent être rectangulaires. Pour voir s'il en est ainsi, on place dans l'orifice un fil à plomb délié, formé d'un fil de cocon lesté par un faible poids ; on fait tourner la glace jusqu'à ce que les traits soient parallèles à l'image du fil; soit φ la lecture sur la graduation. Si les deux mouvements sont rectangulaires, on doit trouver $\varphi - \omega = 90°$. Cette condition est réalisée à $2'$ près. La vitesse du jet peut donc être calculée par la relation indiquée page 307 :

$$v = \frac{4\pi r}{K} n \operatorname{tang} \alpha.$$

Le viseur ainsi réglé remplace l'écran sphérique pour la mesure de l'inclinaison des bulles. Rien d'autre n'est changé dans le dispositif ni dans la marche des expériences (*fig.* 8 et 9). On a réduit l'ouverture de la fente à $0^{mm},5$ et le récipient a été abaissé; le centre de la glace plane est à $0^{m},01$ au-dessous du point où se formerait l'image de l'orifice. Enfin, j'ai eu soin de faire tourner le

(1) Direction horizontale, d'après le réglage antérieur du miroir.

miroir tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Voici les résultats obtenus :

Hauteur d'eau dans le réservoir h.	Vitesse axiale du jet à $0^m,01$ au-dessous de l'orifice		Différences.
	d'après l'expérience.	d'après la loi de Torricelli $v=\sqrt{2g(h+0,01)}$.	
m	m	m	m
0,095	1,43	1,43	0,00
0,107	1,49	1,52	−0,03
0,118	1,57	1,58	−0,01
0,133	1,66	1,67	−0,01
0,148	1,74	1,76	−0,02
0,166	1,82	1,86	−0,04
0,183	1,90	1,94	−0,04
0,191	1,96	1,98	−0,02
0,206	2,10	2,06	+0,04
0,218	2,16	2,11	+0,05
0,224	2,17	2,14	+0,03

L'erreur moyenne des mesures de vitesse est $\pm 0^m,03$.

Ces nombres confirment la loi de Torricelli à $\frac{1}{60}$ près en moyenne : ils sont en général plus concordants que ceux que j'ai obtenus avec l'écran sphérique; la partie du jet sur laquelle j'ai fait le pointé est mieux définie, elle a été environ de 5^{mm}, et sur cette longueur la vitesse ne varie que de 2^{cm} par seconde, soit environ $\frac{1}{80}$ de sa valeur.

D'ailleurs, ces deux procédés se complètent mutuellement : le premier permet d'observer le passage des bulles sur un parcours de 5^{cm}, que l'on peut encore augmenter en éclairant le jet sur une plus grande hauteur ; il ajoute à l'avantage ordinaire de montrer le phénomène en projection la facilité de prendre des mesures approchées ([1]).

([1]) Les mesures prises avec cet appareil seront évidemment d'autant meilleures que les vitesses à évaluer seront plus grandes, telles, par exemple, que l'on puisse négliger l'accélération du mouvement sur un parcours de 5^{cm}.

Le second me paraît offrir plus de précision; en outre, avec le viseur, il est possible de pointer de petites bulles qu'il serait difficile d'apercevoir sur l'écran. On peut évaluer approximativement leur masse : lorsqu'elles sont petites, leur image forme un trait noir compris entre deux lignes consécutives du viseur, d'environ $\frac{1}{7}$ de millimètre de large; tel est le diamètre maximum des gouttes : le jet dans lequel elles passent a une largeur de 4^{mm}. Le rapport des masses de deux sphères ayant ces dimensions est $\frac{\left(\frac{1}{7}\right)^3}{4^3} = \frac{1}{21950}$; il n'est donc pas surprenant que ces bulles ne troublent pas la veine liquide. Lorsque leur rayon est d'environ $0^{mm},5$, elles offrent dans le champ du viseur le même aspect (*fig.* 12) que sur l'écran. Il est bien entendu qu'on n'emploie pas d'aussi grosses bulles pour les mesures, bien qu'elles ne nuisent pas à la tranquillité du jet.

J'ai fait ainsi plusieurs séries d'expériences sur l'eau; je ne crois pas utile d'en citer les résultats, qui sont très sensiblement les mêmes que ceux du Tableau précédent et compris entre les mêmes limites de pression. J'ai seulement fait varier la nature du liquide qui forme les bulles.

Vitesse du miroir. — La vitesse d'écoulement

$$v = v' \tang \alpha$$

sera d'autant mieux connue que l'on aura mesuré plus exactement α; la valeur de cet angle dépend de la précision avec laquelle on amènera les lignes de repère du viseur à être parallèles aux images des bulles en mouvement : un pointé de ce genre comporte une erreur absolue sensiblement constante, qui ne dépend que de la nature du phénomène observé et nullement de la valeur de α; donc l'erreur relative commise sur α décroît à mesure que cet angle croît. Il y a, par conséquent, avantage

à donner à α la plus grande valeur possible : dans des expériences où l'on ne mesure pas de vitesse $v' \operatorname{tang}\alpha$ supérieure à $2^m,20$, ce résultat ne peut être obtenu qu'en faisant tourner lentement le miroir.

On peut encore se rendre compte des conditions dans lesquelles la méthode sera le plus sensible : une variation $\frac{dv}{v}$ de la vitesse d'écoulement se traduira par une variation $d\alpha$, qui sera maximum quand $\alpha = 45°$.

En effet,

$$v = v' \operatorname{tang}\alpha,$$

$$dv = \frac{v'}{\cos^2\alpha}\, d\alpha,$$

$$\frac{dv}{v} = \frac{d\alpha}{\cos^2\alpha \operatorname{tang}\alpha} = \frac{d\alpha}{\frac{1}{2}\sin 2\alpha},$$

$$d\alpha = \frac{dv}{v} \times \tfrac{1}{2}\sin 2\alpha.$$

Il sera donc avantageux que le miroir fasse un nombre de tours n, tel que l'image des bulles apparaisse sous une inclinaison voisine de 45°. Or, dans mes expériences, $v' = 4\pi rn$, $r = 0^m,341$; posons $\alpha = 45°$. Pour $v = 4\pi rn \operatorname{tang}\alpha = 2^m,20$, on aura $n = 0^t,51$ par seconde.

Toutefois, on ne peut pas faire tourner le miroir aussi lentement; car, pour établir le pointé qui donne l'angle α, il faut observer plusieurs passages consécutifs de l'image des bulles dans le champ du viseur, et ces passages doivent se succéder assez rapidement pour que la vitesse du jet n'ait pas sensiblement varié pendant leur durée. Dans les mesures que j'ai faites, la vitesse du miroir était d'environ deux tours par seconde [1].

---

[1] Pour $v = 4\pi rn \operatorname{tang}\alpha = 2^m,00$, si l'on veut avoir en même temps $\alpha = 45°$ et $n = 2$, il faut prendre $r = 0^m,08$, c'est-à-dire placer la glace plane du viseur à $0^m,08$ du miroir; mais il est alors moins exact de confondre la surface du verre avec celle de la sphère sur laquelle se meut l'image; la distance r est, en outre, connue à une moindre approximation.

CHAPITRE II.

METHODE GRAPHIQUE. — SON APPLICATION A L'ÉTUDE DE LA VITESSE D'ÉCOULEMENT DE L'EAU.

J'ai cherché à établir par les expériences précédentes que la méthode de la composition des vitesses peut être appliquée à la mesure de la vitesse d'écoulement d'un liquide transparent. L'approximation que l'on obtient dans des mesures de ce genre dépend surtout de l'exactitude du pointé qui fait connaître l'inclinaison des images des bulles; si ces images que l'on voit sur la surface sphérique ou sur la glace du viseur laissaient leur empreinte sur l'un ou l'autre de ces écrans, leur inclinaison serait certainement connue avec plus de précision que par l'observation directe : chaque bulle inscrirait pour ainsi dire elle-même sa vitesse, que l'on mesurerait ensuite à loisir.

J'ai pu réaliser les avantages de cette méthode graphique au moyen des appareils que je vais décrire, et parmi lesquels ne figurera plus le miroir tournant.

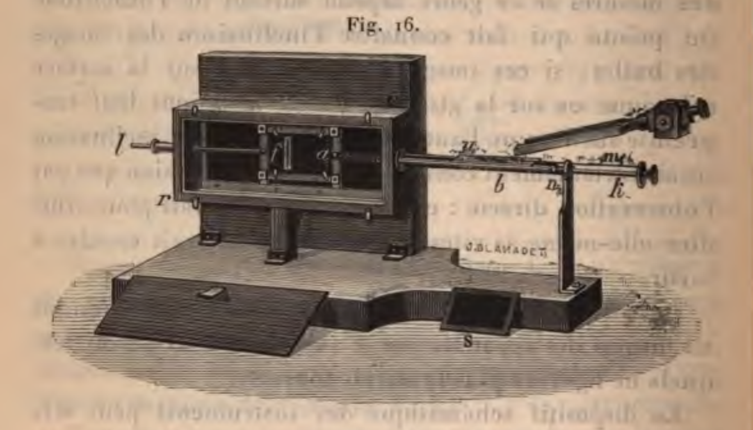
Le dispositif schématique des instruments peut être encore représenté par les *fig.* 8 et 9, à condition de supposer le miroir H supprimé ainsi que son support et la pierre *nn*, et de voir en P une plaque photographique sur laquelle se projette l'image du jet. Cette plaque se déplace perpendiculairement à la trajectoire des bulles avec une vitesse mesurée à l'aide d'un diapason; le passage, qui ne dure qu'une fraction de seconde, étant accompli, on enlève la glace sensible, que l'on révèle comme d'habitude. Sur le cliché apparaissent alors une ou plusieurs lignes, suivant qu'il a passé dans le jet une ou plusieurs bulles pendant la course de la plaque : ces lignes sont inclinées comme celles que l'on voyait primitivement sur l'écran, car la direction de chacune d'elles résulte encore

de deux mouvements rectangulaires, celui de la plaque v' et celui de la bulle v. On a donc, comme précédemment,

$$\frac{v}{v'} = \operatorname{tang} \alpha.$$

L'appareil (*fig.* 16) se compose d'un châssis *a* roulant entre deux règles de laiton parallèles, et guidé par quatre galets; ce chariot est poussé par un ressort à boudin logé dans le tube *b*, assez long pour agir sur lui pen-

Fig. 16.



dant toute sa course, et assez fort pour que le mouvement soit en moyenne de $1^m, 20$ par seconde. Le fond du châssis est mobile, il est représenté séparément en S; on l'enlève pour y placer la plaque sensible [1] que deux vis maintiennent dans une situation invariable, puis on le remet dans le cadre *a* auquel il est fixé par des taquets. Deux tiges *k*, *l* sont vissées sur le chariot; la première *k* sert à l'amener vers la droite de la figure en bandant le ressort : un arrêt *n* le maintient dans cette position; la se-

[1] Il va sans dire que le laboratoire doit être à ce moment à l'abri de toute autre lumière que celle donnée par une lanterne photographique.

conde l vient frapper à la fin de sa course contre un butoir (non représenté sur la figure).

Une fente f de 1^{mm} limite l'image du jet sur la glace sensible contre laquelle deux ressorts l'appuient doucement; elle est placée dans un morceau d'étoffe noire tendue sur un châssis, ce qui lui laisse une certaine mobilité, et ses bords, appliqués contre la plaque, sont garnis d'un revêtement en drap, qui diminue autant que possible la diffusion de la lumière à l'intérieur de l'appareil. Les rugosités du drap tracent à la surface de la gélatine des stries qui indiquent la direction de la course du chariot, et qui serviront ultérieurement de repères.

Une boîte rr enveloppe le chariot et la fente; on a ménagé dans l'une de ses faces une ouverture destinée à l'introduction des clichés; dans la face opposée, devant la fente, coulisse un volet qui permet de ne la découvrir qu'au moment de l'expérience.

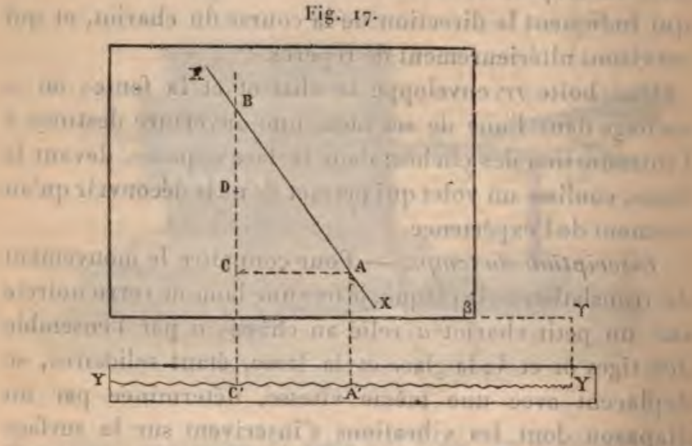
Inscription du temps. — Pour connaître le mouvement de translation de la plaque, je fixe une lame de verre noircie sur un petit chariot u relié au châssis a par l'ensemble des tiges m et k; la glace et la lame, étant solidaires, se déplacent avec une même vitesse, déterminée par un diapason dont les vibrations s'inscrivent sur la surface noircie.

Réglage. — On place l'appareil de manière que le milieu de l'image du jet coïncide avec le milieu de la fente; cela se fait aisément puisque le châssis qui porte la fente est mobile : on s'assure avec un niveau que les règles de guidage sont horizontales.

Au moment où l'on veut faire une expérience, une glace sensible étant dans le châssis, on tire le chariot a de manière à tendre le ressort; on fait vibrer le diapason, puis, ouvrant le volet, on presse sur l'arrêt n; la plaque passe rapidement devant l'image du jet. On ramène alors le chariot à sa position initiale, en ayant soin de soulever

doucement la plume du diapason ; puis, cette plume étant immobile et reposant de nouveau sur le noir de fumée, on laisse le ressort se détendre une seconde fois : sur la lame de verre se trouve ainsi tracé l'axe de la sinusoïde. La plaque, révélée et fixée par les procédés ordinaires, est représentée *fig.* 17. On a marqué l'image d'une seule bulle en XX. Au-dessous se trouvent en YY les vibrations tracées sur la lame ; elles occupent la position qu'elles auraient eue sur le cliché si le diapason les y eût directement inscrites ; afin

Fig. 17.

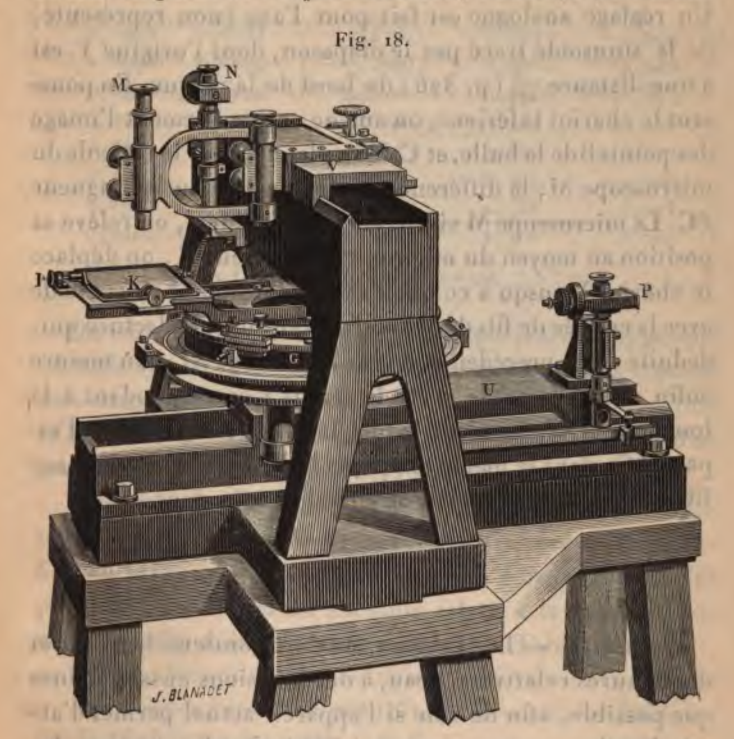


de remplir cette condition, on a marqué sur le chariot un trait γ qui correspond au milieu de la fente dans la situation où se trouve le chariot au début de l'expérience : on mesure la distance γβ de ce trait au bord β de la plaque sensible. On sait alors qu'il faut appliquer la lame de verre au bas du cliché, de manière que l'origine Y des vibrations soit à une distance γβ du bord. Toutes les plaques doivent être ainsi repérées, parce qu'elles n'ont pas toujours les mêmes dimensions.

Comparateur. — Toutes les mesures que j'ai prises sur les clichés pour déterminer la vitesse des bulles ont été faites au moyen d'un comparateur de MM. Brunner

(*fig.* 18). Il se compose essentiellement de deux chariots U, V, dont les courses sont rectangulaires et dont la position peut être relevée à $\frac{1}{500}$ de millimètre près. Le chariot supérieur porte deux microscopes M, N : l'un deux, M, sert à viser un point de l'objet à mesurer ; l'autre, N, est muni

Fig. 18.



d'un oculaire micrométrique disposé comme ceux des lunettes astronomiques, et pointe une règle divisée en millimètres.

Le chariot inférieur U est muni d'un microscope P, pareil à N et destiné au même usage.

On place le cliché sur un support I, solidaire du chariot inférieur, de manière à pouvoir pointer au moyen du

microscope M l'image XX (*fig.* 17) [1] d'une bulle choisie de préférence dans la partie où la vitesse de translation de la plaque a le moins varié. On fait tourner la glace sur elle-même jusqu'à ce que l'une des stries horizontales (p. 325) (non figurée) soit parallèle à la course du chariot supérieur. Un réglage analogue est fait pour l'axe (non représenté) de la sinusoïde tracé par le diapason, dont l'origine Y est à une distance $\gamma\beta$ (p. 326) du bord de la plaque. En poussant le chariot inférieur, on amène successivement l'image des points B de la bulle, et C de la plaque, sous le réticule du microscope M; la différence des lectures donne la longueur BC. Le microscope M visant encore le point C, on relève sa position au moyen du microscope supérieur N : on déplace le chariot V jusqu'à ce que l'image d'un point A coïncide avec la croisée de fils de M; on fait une nouvelle lecture qui, déduite de la précédente, donne la distance AC. On mesure enfin sur la lame de verre le temps t correspondant à la longueur A'C', pendant lequel la plaque a parcouru l'espace AC; dans le même temps, la bulle a franchi un espace BC avec la vitesse v que l'on cherche; on a donc

$$v = \frac{BC}{t}.$$

Résultats. — Le Tableau suivant contient le résultat des mesures relatives à l'eau, à des pressions aussi voisines que possible, afin de voir si l'appareil actuel permet d'atteindre du premier coup et sans prendre de moyenne des résultats plus constants que les précédents et dépassant l'approximation de $\frac{1}{50}$ que j'avais déjà obtenue auparavant pour chaque expérience isolée, faite avec le miroir tournant.

---

[1] Pour ce paragraphe, consulter en même temps la *fig.* 18

Hauteur d'eau dans le réservoir h.	Distance de l'orifice au milieu de l'espace mesuré h'.	Vitesse axiale du jet d'après la loi de Torricelli $v=\sqrt{2g(h+h')}$.	d'après l'exp.	Différence.
m 0,2995	m 0,0233	m 2,516	m 2,525	m +0,009
0,2995	0,0219	2,510	2,505	—0,005
0,2995	0,0219	2,510	2,491	—0,019
0,3005	0,0207	2,510	2,484	—0,026
0,2875	0,0310	2,499	2,487	—0,012
0,2945	0,0207	2,486	2,494	+0,008
0,2945	0,0198	2,483	2,458	—0,025
0,2405	0,0320	2,312	2,312	0,000

L'erreur moyenne des mesures est $\pm 0^{m},0157$.

On voit que le résultat de chaque expérience est approché au moins à $\frac{1}{100}$ près; la concordance des nombres trouvés soit entre eux, soit avec les nombres calculés, justifie donc la méthode employée et montre que l'appareil actuel réalise un progrès sur les appareils précédents.

Pour calculer la vitesse théorique, j'ai ajouté à la hauteur d'eau h contenue dans le vase la distance h' de l'orifice au milieu D de l'espace compris (*fig.* 17) entre les points B et C. Voici un exemple relatif à la vitesse théorique inscrite dans la troisième ligne du Tableau :

Distance de l'orifice au point C......	m 0,0124
Demi-distance des points C et B.....	0,0095
	$h' = 0,0219$
Hauteur d'eau dans le réservoir......	$h = 0,2995$
	$h + h' = 0,3214$

$v = \sqrt{2g \times 0^{m},3214} = 2^{m},510$ inscrite au Tableau précédent.

C'est admettre que le liquide tombe à partir de l'orifice comme en chute libre.

Pour que les clichés obtenus avec cet appareil permet-

tent de faire des mesures précises, il faut qu'ils contiennent l'image AB (*fig.* 17) d'une bulle dans la région où la vitesse de translation varie le moins; sans cela on ne peut estimer les fractions des vibrations avec l'exactitude nécessaire pour atteindre l'approximation que comporte ce procédé; le tracé du temps YY montre que cette vitesse ne peut être considérée comme à peu près constante que dans un espace restreint, et il arrive souvent qu'il n'y a pas d'image à l'endroit correspondant du cliché. Cette restriction, qui est seulement gênante pour l'eau, donne lieu à des inconvénients plus graves lorsque l'on fait des expériences avec des liquides visqueux: si l'on veut en effet étudier la variation de la vitesse d'écoulement, à différentes pressions, d'un liquide de viscosité donnée, il est nécessaire que la viscosité ne varie pas pendant la durée des expériences, condition difficile à réaliser complètement à cause de l'influence considérable d'une faible variation de température sur la viscosité.

Il faut donc avoir un appareil qui permette de conduire rapidement une même série d'expériences et surtout d'obtenir à coup sûr des clichés mesurables dans toute leur étendue au degré d'approximation que j'ai cherché à atteindre.

En outre, il serait utile que la vitesse de translation de la plaque fût à peu près égale à celle de la bulle : c'est en effet pour une valeur de l'angle α voisine de 45° que la sensibilité de la méthode est maximum (p. 322). Ce résultat ne peut être obtenu qu'en augmentant la vitesse du cliché; l'appareil précédent se prêtait mal à cette modification.

Dernier appareil. — J'ai donc fait construire un appareil qui réalise non seulement les mêmes avantages que le premier, mais encore ceux dont il vient d'être question.

Il se compose (*fig.* 19) d'un volant en laiton A de 55^{cm} de diamètre, monté sur un axe en fer, et muni de deux

châssis B, B, destinés à recevoir chacun une plaque sensible ($\frac{1}{4}$ de plaque), que des vis maintiennent dans une position invariable. Le volant a été tourné avec soin; on a travaillé un contrepoids C, de manière que l'appareil repo-

Fig. 19.



sant par son axe sur deux règles parallèles et horizontales se maintienne en équilibre dans différentes positions pour des clichés de poids moyen. Le centre de gravité du système se trouve ainsi sur l'axe de rotation. L'axe du volant est serré entre les bouts coniques de deux vis que

maintiennent deux supports solidement installés sur une pierre.

Le moteur qui fait tourner l'appareil est une machine Gramme à aimants Jamin qui reçoit le courant de deux accumulateurs. Des résistances variables placées dans le circuit permettent d'obtenir la vitesse de rotation cherchée.

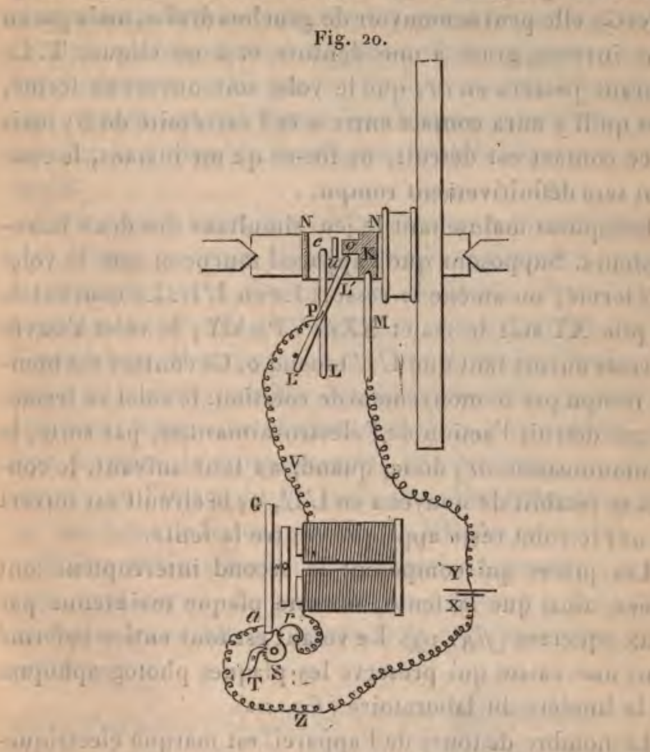
F est une fente de 1^{mm} de large, placée à $0^{mm},5$ en avant des châssis; les clichés ne reçoivent ainsi que l'image de la région centrale du jet. Un volet G, formé d'une lame de fer doux garnie de drap, se trouve devant la fente; il est maintenu contre elle par un faible ressort, mais il pourra la découvrir sous l'influence d'un électro-aimant H.

Les plaques sensibles, entraînées par le volant, passent à chaque tour derrière la fente actuellement fermée; il faut qu'elles reçoivent l'image du jet au moment choisi par l'opérateur; ce moment doit coïncider avec celui où la première plaque va passer derrière la fente. On arrive facilement à remplir cette double condition de la manière suivante : le circuit de l'électro-aimant qui ouvre le volet G contient un interrupteur dont la marche est représentée schématiquement sur la *fig.* 20. Il se compose d'une bague en ébonite NN montée à frottement doux sur l'axe du volant, et qui peut y être fixée par une vis dans une position quelconque; elle porte un anneau de cuivre rouge K, muni d'une languette *o* qui affleure l'ébonite. Un ressort M, en relation avec l'un des pôles d'une pile, frotte sans cesse en K (1); un second ressort L*c*, mobile autour d'un axe qui se projette en P, peut être amené à volonté à frotter tantôt sur l'ébonite en *c*, tantôt sur le métal en *o*; il laisse le circuit interrompu tant qu'il n'est pas amené au contact de *o*. Pour fermer le courant à l'instant voulu,

(1) Les pôles de cette pile doivent être respectivement reliés aux fils *a*, R (*fig.* 19).

l'opérateur n'a qu'à pousser le ressort de *c* en *o*. Si, dans ce mouvement, le ressort rencontre l'arrêt *u*, il prendra néanmoins la position L′L′ dès que cet arrêt aura tourné d'un angle suffisant. La largeur de la languette *o* est telle

Fig. 20.



que la durée du contact entre L′L′ et *o* soit un peu supérieure à celle du passage des deux plaques derrière la fente : donc le volet G sera et restera ouvert pendant ce temps; il se fermera aussitôt après, la pièce métallique *o* ne se trouvant plus sous le ressort L′L′.

Les clichés auront ainsi reçu l'image du jet sur toute leur étendue.

Mais il faut éviter que le volet s'ouvre au tour suivant, lorsque *o* viendra passer de nouveau sous L′L′. A cet effet

on a placé un second interrupteur sur le circuit de l'électro-aimant. La *fig.* 20 montre sa disposition; une pièce S en laiton, mobile autour d'un axe horizontal, est pressée légèrement par un ressort *r* contre un contact *a* solidaire du volet G; elle peut se mouvoir de gauche à droite, mais pas en sens inverse, grâce à une denture et à un cliquet T. Le courant passera en *ar*, que le volet soit ouvert ou fermé, tant qu'il y aura contact entre *a* et l'extrémité de S; mais si ce contact est détruit, ne fût-ce qu'un instant, le courant sera définitivement rompu.

Indiquons maintenant le jeu simultané des deux interrupteurs. Supposons que l'appareil tourne et que le volet soit fermé; on amène le ressort L*c* en L′L′. Le courant de la pile XY suit le trajet XZ*ar*VP*o*MY; le volet s'ouvre et reste ouvert tant que L′L′ touche *o*. Ce contact est bientôt rompu par le mouvement de rotation; le volet se ferme, ce qui détruit l'action de l'électro-aimant et, par suite, la communication *ar*; donc, quand, au tour suivant, le contact se rétablit de nouveau en L′L′, *o*, le circuit est ouvert en *ar*; le volet reste appliqué contre la fente.

Les pièces qui composent le second interrupteur sont fixées, ainsi que la fente, sur une plaque maintenue par deux équerres (*fig.* 19). Le volant est tout entier enfermé dans une caisse qui préserve les plaques photographiques de la lumière du laboratoire (*fig.* 22).

Le nombre de tours de l'appareil est marqué électriquement par un signal placé dans le circuit d'une pile et d'un interrupteur (bornes D, *fig.* 19), monté sur l'axe du volant; les inscripteurs conservent la même disposition que lors des expériences faites au moyen du miroir tournant: les tracés offrent donc le même aspect (*fig.* 14). Mais ici on peut déterminer exactement la vitesse de rotation qui correspond au moment où les plaques sensibles reçoivent l'image du jet; car, à l'instant où le volet s'ouvre, il ferme en *l* (*fig.* 19) un circuit auxiliaire (bornes *u*) qui

contient un signal électromagnétique dont la plume marque un trait dans la région du tracé où l'on doit faire les mesures de temps.

On lit comme précédemment les tracés au moyen du comparateur Brunner, on mesure non seulement la durée du tour correspondant à l'époque où les plaques ont été impressionnées, mais aussi celle du tour précédent et du tour suivant, ce qui donne les éléments nécessaires pour calculer la vitesse de translation des clichés au moment voulu.

Cette vitesse peut être obtenue par un procédé encore plus direct : on soude à l'extrémité d'un diapason un petit diaphragme percé d'un orifice circulaire (de $0^{mm},4$ de diamètre environ), sur lequel on concentre les rayons d'une lampe électrique, et dont on projette l'image vers le bas de la glace sensible. Au moment voulu, on excite le diapason; lorsque les clichés, entraînés par le volant, passent derrière la fente ouverte, ils reçoivent, en même temps que l'image du jet, celle des vibrations qui s'étale en une ligne de festons visibles en DD sur la *fig.* 23.

Si l'on utilise simultanément ces deux procédés, le dernier peut servir de contrôle au premier : voici, par exemple, les résultats trouvés dans une expérience de ce genre :

Durée d'un même tour mesurée	sur le papier noirci..	$1^s,4073$
	sur le cliché	$1,4058$
	Différence.....	$0,0015$

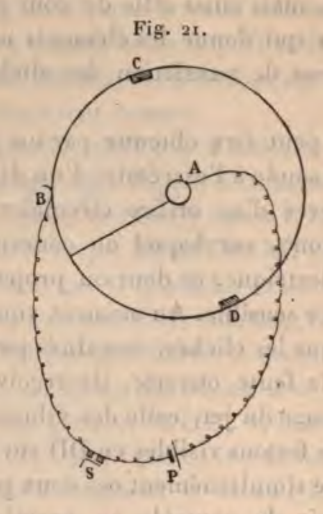
Ces nombres concordent à $\frac{1}{1000}$ près : les deux manières d'évaluer la vitesse des plaques sont donc équivalentes.

Vitesse de rotation de clichés de poids différents. — Mais un pareil contrôle n'est commode à faire que sur un appareil entièrement terminé, et, avant d'en achever définitivement la construction, j'ai dû chercher par un autre moyen si le volant réunissait les conditions nécessaires

pour que sa vitesse de rotation fût sensiblement constante pendant la durée d'un tour, malgré les différences de poids inévitables des glaces photographiques employées.

A cet effet, on place devant le cylindre enregistreur un diapason et un signal S faisant partie du circuit ABSP (*fig.* 21). Deux ressorts établissent le contact, l'un en A

Fig. 21.



sur l'axe du volant, l'autre en B sur la circonférence; deux pièces d'ivoire C, D, de 4^{cm} de long [1], encastrées dans la jante, dont elles affleurent la surface, interrompent le courant chaque fois qu'elles passent sous le ressort B : le signal S marquera la durée des demi-tours, si C, D sont distants

---

[1] Lorsque le volant de rayon r tourne avec la vitesse que nous avons employée en général, si la longueur l des pièces C, D est trop petite, le circuit ne reste pas ouvert assez longtemps pour que le signal se désaimante complètement : l'inscription est alors défectueuse.

Il est évident que si l'on plaçait les pièces interruptrices sur l'axe en fer de rayon r', il suffirait de leur donner une longueur plus petite l' telle que $\frac{l'}{r'} = \frac{l}{r}$; cette disposition ne serait pas avantageuse pour l'expérience actuelle, parce que l'on mesurerait alors avec moins de précision la distance angulaire de C à D.

de 180° ; et si ces durées sont égales, c'est que le mouvement de rotation est constant.

Soit φ la distance angulaire C, D ; pour la mesurer, on fait tourner lentement le volant à la main jusqu'à ce qu'on entende le toc du signal qui indique la rupture du courant en C ; on marque un trait sur la jante avec un burin fixe qui ne se déplace que perpendiculairement au plan de la roue. On répète la même opération pour la pièce D. On mesure la distance des deux traits, ce qui donne les angles φ et $360 - \varphi$.

J'ai trouvé

$$\varphi = 185^\circ 35',$$

d'où

$$360^\circ - \varphi = 174^\circ 25'.$$

Après avoir placé des clichés dans les châssis de la roue, on la fait tourner : les appareils enregistreurs inscrivent sa vitesse. On mesure ensuite sur le tracé le temps que le volant met à parcourir l'angle φ, ainsi que la durée d'un tour complet, soit 360° ; d'après cette dernière donnée, on calcule la durée du parcours de φ en admettant que le mouvement soit uniforme ; la différence entre le résultat du calcul et celui de l'observation est inscrite dans la dernière colonne du Tableau suivant :

Somme des poids des clichés.	Durée d'un tour.	Durée du parcours de φ observée.	calculée.	Différence.
gr	s	s	s	s
85	0,9068	0,4680	0,4674	+ 0,0006
85	0,9072	0,4679	0,4676	+ 0,0003
114	1,0415	0,5361	0,5369	− 0,0008
114	1,0424	0,5370	0,5374	− 0,0004

J'avais choisi les plaques les plus légères, puis les plus lourdes, parmi celles que l'on emploie d'habitude, afin de me placer dans les conditions les plus défavorables à l'uniformité du mouvement ; les résultats qu'on vient de

lire montrent que, même dans ce cas, la vitesse est uniforme à environ $\frac{1}{1000}$ près. On voit de plus que les différences, positives avec les plaques légères, deviennent négatives avec les plaques lourdes : on n'en sera pas surpris, puisque l'appareil a été équilibré pour des plaques de poids moyen.

On peut procéder maintenant aux expériences définitives ; tous les appareils restent disposés comme l'indiquent schématiquement les *fig.* 8 et 9 (en y supprimant le miroir, la pierre *nn* et les écrans); la *fig.* 22 représente une vue d'ensemble de l'installation : le volant est placé de manière que les glaces sensibles reçoivent directement l'image du jet limitée à sa portion centrale au moyen de la fente; il tourne dans un plan perpendiculaire à la ligne de centrage des instruments.

Marche d'une expérience. — On fait d'abord tourner le volant en fermant le circuit du moteur électromagnétique, les résistances étant réglées de manière à obtenir à peu près la vitesse convenable ([1]).

On laisse le jet s'écouler et, lorsque le liquide contenu dans le récipient a atteint le niveau voulu, on fait tourner le cylindre enregistreur en même temps qu'on pousse le ressort L*c* en L'L' (*fig.* 20). Les plaques reçoivent l'image du jet.

Le volant étant arrêté, on manœuvre de l'extérieur une vis I (*fig.* 19) qui pousse contre la surface des clichés une lame tranchante, fixée à l'intérieur de l'appareil dans une position déterminée; on tourne lentement le volant à la main de manière à faire passer les deux plaques sous ce tracelet qui grave sur la gélatine un arc de cercle délié AC (*fig.* 23) ayant son centre sur l'axe de rotation ; on a

---

([1]) On estime la durée de 30 tours avec une montre à secondes, en écoutant les tocs du signal inscripteur, dont le rythme permet d'apprécier la constance approximative du mouvement.

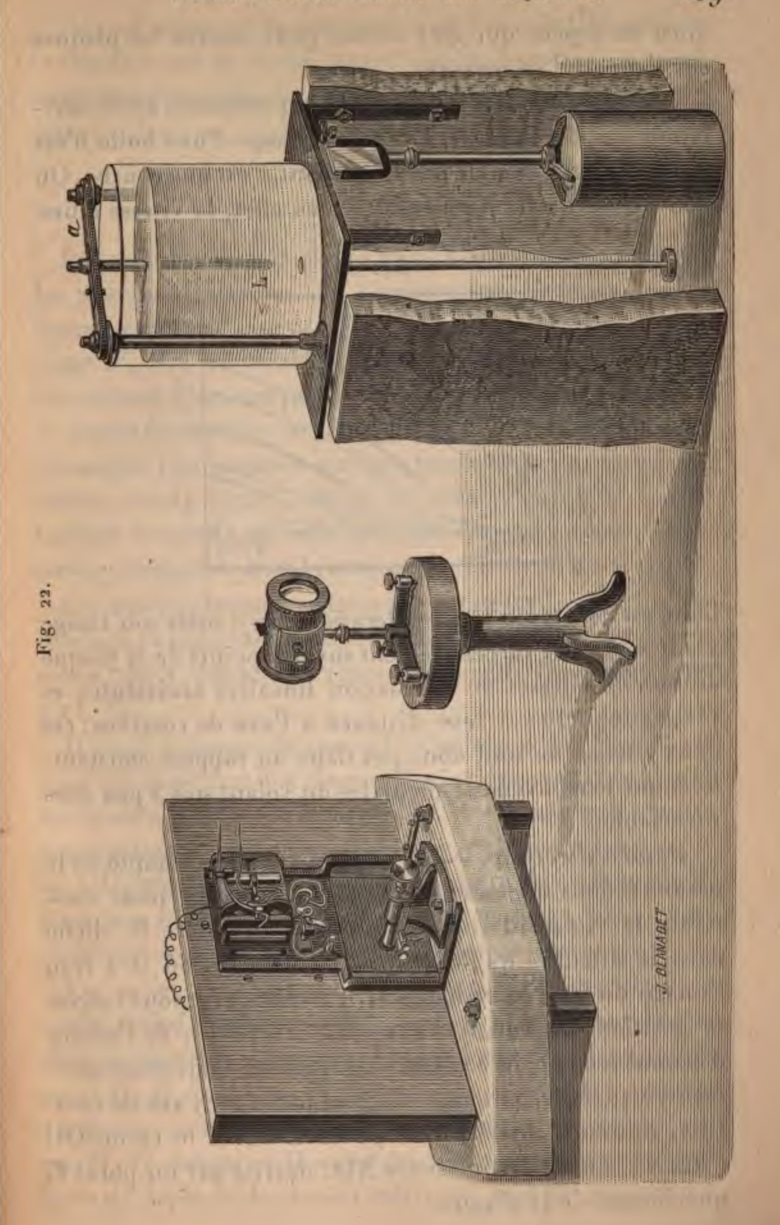
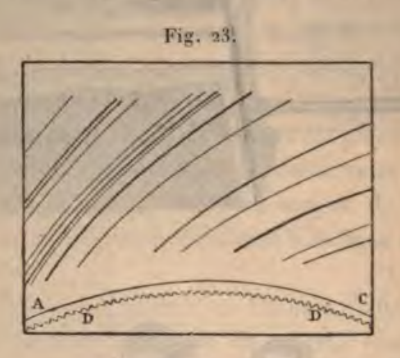


Fig. 22.

ainsi un repère qui sera utilisé pour centrer les plaques sur l'appareil de mesure.

On enlève ensuite les clichés, qui présentent après révélation l'aspect indiqué *fig.* 23. L'image d'une bulle n'est plus rectiligne comme précédemment, c'est une courbe. On pouvait s'attendre à ce résultat; en effet, la vitesse d'une

Fig. 23.



bulle est constante (à l'accélération près), mais son image vient se former successivement sur des points de la plaque animés de vitesses de translation linéaires croissantes et proportionnelles à leur distance à l'axe de rotation; ces deux vitesses ne sont donc pas dans un rapport constant, bien que le mouvement angulaire du volant soit à peu près invariable.

Mesure du cliché. — On se rend aisément compte de la manière dont les mesures doivent être faites pour connaître la vitesse d'une bulle, si l'on considère le cliché dans la situation qu'il occupait au moment où il a reçu l'image du jet. Je rappellerai d'abord que, pour régler la position du volant, on a placé au centre de l'orifice d'écoulement un fil à plomb indiquant la trajectoire ultérieure des bulles : l'image de ce fil passe par l'axe de rotation, ou, en d'autres termes, coïncide avec le rayon OB (*fig.* 24) de la circonférence ABC décrite par un point C quelconque de la plaque.

On voit donc que la bulle a franchi l'espace GH pendant le temps t que le cliché, entraîné par le volant, a mis à parcourir l'arc GF. La vitesse de la bulle est par conséquent

$$v = \frac{GH}{t}.$$

Les mesures de GH et de l'angle GOF ont été faites sur les plaques au moyen du comparateur Brunner précédemment décrit (p. 39, *fig.* 18), dont le chariot inférieur U porte un cercle divisé G, muni de verniers, mobile autour d'un axe perpendiculaire au plan du chariot; le centre de rotation est marqué par l'intersection de deux traits que l'on a gravés sur une petite lame de verre (non visible sur la figure), réglée de telle sorte qu'en faisant tourner le cercle on voie toujours l'image de cette intersection coïncider avec la croisée de fils du microscope M.

On fixe la plaque à centrer sur un cadre I, solidaire du cercle G et susceptible de se déplacer parallèlement à lui-même dans deux directions rectangulaires grâce aux vis I, K.

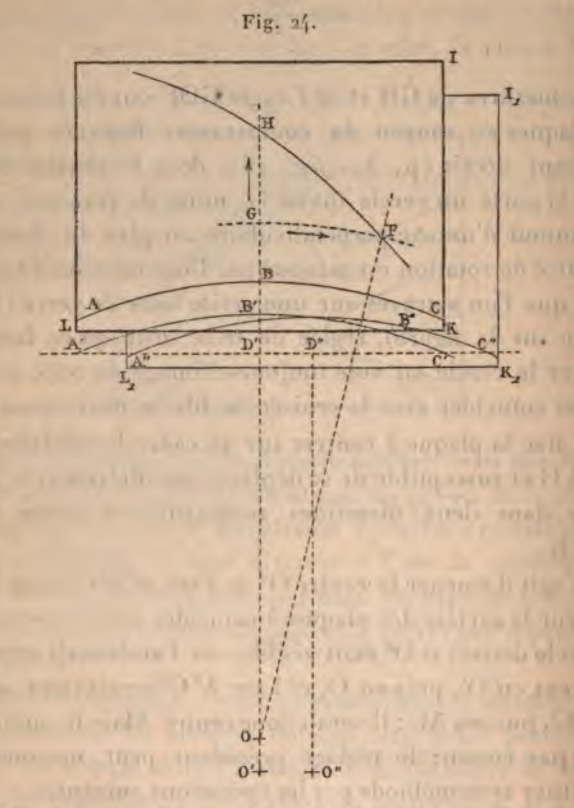
Il s'agit d'amener le centre O″ de l'arc A″B″C″ (*fig.* 24) tracé sur la surface des plaques à coïncider avec le centre O du cercle divisé; si O″ était visible, on l'amènerait successivement en O′, puis en O, et l'arc A″C″ serait venu ainsi en A′C′, puis en AC : il serait donc centré. Mais le point O″ n'est pas connu; le réglage précédent peut néanmoins s'effectuer avec méthode par les opérations suivantes.

On pointe, à l'aide du microscope M, le centre O du cercle divisé : le nombre R_1^{mm}, qu'on lit alors sur la graduation supérieure, serait encore le même pour tout autre point O′, D′, situé sur le rayon OB parallèle à la course du chariot inférieur; en d'autres termes, si les points tels que O′, D′ étaient réellement tracés sur la gélatine, il suffirait de déplacer le chariot inférieur, sans toucher au mi-

croscope M, pour que leur image vînt passer successivement sous le réticule de M.

On agit ensuite sur les deux chariots de manière à voir l'une des extrémités de l'arc de repère que nous supposerons

Fig. 24.



en A″B″C″: on mesure, en déplaçant le chariot supérieur, la distance, parallèle à sa course, de deux points A″, soit (R_2^{mm}), C″, soit (R_3^{mm}); une perpendiculaire à A″C″, menée en son milieu D″, soit $\left(\frac{R_2 - R_3}{2}\right)^{mm}$, passerait par le centre O″; donc D″D′ ou O″O′, soit $\left(R_1 - \frac{R_2 - R_3}{2}\right)^{mm}$, est la quantité dont il faut pousser la plaque parallèlement à elle-même

dans le sens D″D′ : ce mouvement s'effectue au moyen de la vis K ([1]) (*fig.* 18); une seconde mesure montrera si D″ et D′ coïncident actuellement.

Pour amener A′B′C′ en ABC, on déplace peu à peu le cliché parallèlement à lui-même dans le sens B′B en agissant sur la vis I, jusqu'à ce que l'image de l'arc ne quitte pas la croisée de fils du réticule du microscope M pendant que l'on tourne le cercle. Ce dernier réglage peut se faire d'un seul coup dès que l'on connaît la longueur OB, qui est évidemment la distance du tracelet (I, *fig.* 19) à l'axe de rotation du volant, distance qu'il est difficile de déterminer directement avec une précision suffisante. Mais, comme elle est invariable, on arrive à la connaître exactement, après avoir centré cinq ou six clichés; en effet, le centrage étant obtenu par tâtonnement pour l'un d'eux, on amène le microscope à pointer la croisée de traits O sur verre en agissant sur les deux chariots U et V; puis, laissant le chariot supérieur fixe, on pousse le chariot inférieur de manière à voir l'arc dans le microscope M; la différence des lectures donne une valeur de OB; quand on connaît cinq ou six nombres, on prend leur moyenne pour valeur définitive de OB, car ils ne diffèrent que de $0^{mm},1$ à $0^{mm},2$.

Une plaque étant ainsi centrée, on procède aux mesures définives : le microscope M (*fig.* 18) est fixé dans la position nécessaire pour pointer la croisée de traits sur verre et devra la conserver pour toutes les lectures; on agit sur le chariot inférieur de manière à pointer l'arc AC (*fig.* 24). On note l'indication du micromètre : elle correspond à la situation d'un point B, qui est l'intersection de l'arc AC et d'un rayon parallèle à la course du chariot

---

([1]) On a eu soin de faire tourner le cercle de telle sorte que les directions imprimées aux clichés par les vis de réglage K soient parallèles à la course des chariots du comparateur; on note, une fois pour toutes, quand ce résultat est atteint, la position du cercle, et on l'y ramène chaque fois que l'on centre un cliché.

inférieur. Or, OB est constant en grandeur et en direction pour toutes les plaques à mesurer ; donc, pour l'une quelconque d'entre elles, si elle est centrée, le point B peut être considéré comme un repère fixe, que l'on prendra pour origine des mesures de longueur à faire suivant BH. Ainsi, l'on poussera chaque fois le chariot inférieur de n millimètres (1), par exemple, à partir de B ; on tournera le cercle qui supporte le cliché jusqu'à ce qu'un point de l'image HF d'une bulle apparaisse sous les fils du microscope M. Lorsque cette bulle, en passant dans le jet, a formé son image en F, elle se trouvait à une distance déterminée de l'orifice d'écoulement, 7^{mm} par exemple : en continuant à tourner le cercle, on voit successivement passer sous le réticule du microscope les images de bulles situées à 7^{mm} de l'orifice. Ayant ainsi noté la position angulaire de quatre ou cinq bulles, on fait avancer le chariot inférieur de 10^{mm}, on tourne le cercle et l'on note comme précédemment les positions du cercle pour les mêmes quatre ou cinq bulles ; on continue ainsi tant qu'il y a des bulles visibles. La différence de deux lectures consécutives donne l'angle correspondant au parcours de 10^{mm}.

Voici, par exemple, les lectures relatives à l'une des plaques :

N° 15.

Le microscope M pointe	1° la croisée de traits sur verre :	lecture du micromètre supérieur.....	$\overset{mm}{115,32}$
		lecture du micromètre inférieur.....	232,00
	2° l'arc tracé sur la plaque :	lecture du micromètre inférieur.....	76,92

Distance OB = 232,00 − 76,92 = 155,08.

(1) L'image des bulles n'est visible qu'à partir de n millimètres au-dessus de l'arc gravé sur gélatine ; n varie un peu, suivant la source de lumière qui éclaire le jet.

On déplace le chariot inférieur de $n = 19^{mm},25$: le micromètre inférieur marque donc

$$76,92 - 19,25 = 57^{mm},67;$$

on le poussera ensuite de 10^{mm} chaque fois.

Lectures du micromètre inférieur.	Bulle n° 1 (grosse).	n° 2 (moyenne).	n° 3 (fine).	n° 4 (fine).	n° 5 (fine).
mm	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
57,67......	286.41	288.30	291.14,5	297.59	303.50
»	41	30	14,0	59	50
47,67......	290. 9	291.57	294.40	301.25,5	307.16
»	8,5	57	39,5	25,5	16
»	8,5	»	40	»	»
37,67......	293.31	295.19	298. 2	304.47,5	310.38
»	31	19,5	2	48	37,5
»	»	19,5	»	48	»
27,67......	296.51	298.39,5	301.22	308. 8	»
»	51	40	21	8	»
»	»	40	21	»	»

On voit que les pointés peuvent être faits à une demi-minute près. Les données précédentes sont résumées dans le Tableau suivant :

Lectures du micromètre inférieur.	Espace par-couru.	Bulle n° 1 (grosse).	n° 2 (moyen.).	n° 3 (fine).	n° 4 (fine).	n° 5 (fine).	Moyenne.
mm	mm	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
57,67 / 47,67	10......	3.27,5	3.27,0	3.26,0	3.26,5	3.26,0	3.26,6
47,67 / 37,67	10......	3.22,5	3.22,0	3.22,0	3.22,5	3.22,0	3.22,2
37,67 / 27,67	10......	3.20,0	3.20,5	3.19,0	3.20,0	»	3.19,9

Ces nombres montrent que, dans les limites entre les-

quelles varie le diamètre des bulles de l'émulsion, il est indifférent de pointer les unes ou les autres, puisque, à une même distance de l'orifice, les résultats concordent au moins à une minute près. L'erreur moyenne des observations du précédent Tableau est de ± 35″ pour la première ligne, de ± 16″ pour la deuxième, de ± 33″ pour la troisième.

On se rappelle qu'à chaque expérience il passe deux plaques devant l'image du jet; est-il indifférent de choisir l'une ou l'autre pour les mesures? Pendant le temps très court (un quart de seconde environ) de leur passage, le niveau du liquide dans le réservoir a varié d'une quantité négligeable, ainsi que la vitesse de rotation du volant; donc les deux clichés doivent donner les mêmes résultats, sinon leur comparaison indiquera l'erreur introduite par le centrage des clichés sur le comparateur.

Voici les nombres relatifs à deux clichés qui, dans une même expérience, ont reçu l'image du jet à la suite l'un de l'autre :

N° 17.

Lectures du micromètre inférieur.	Espace parcouru.	Bulle n° 1 (fine).	n° 2 (fine).	n° 3 (tr. fine).	n° 4 (tr. fine).	n° 5 (tr. fine).	Moyenne.
mm	mm	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	°
56,464 46,464	10......	2.29	2.28,5	2.29	2.27,5	2.28,5	2.28,5
46,464 36,464	10......	2.26	2.26,5	2.26	2.27,0	2.26,0	2.26,3
36,464 26,464	10......	2.25	2.24,0	2.24	2.24,0	2.25,0	2.24,4

N° 18.

Lectures du micromètre inférieur.	Espace parcouru.	Bulle n° 1 (fine).	n° 2 (fine).	n° 3 (tr. fine).	n° 4 (tr. fine).	n° 5 (tr. fine).	Moyenne.
mm	mm	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
57,862 / 47,862	10......	2.30	2.29,0	2.28	2.29,0	2.30	2.29,2
47,862 / 37,862	10......	2.27	2.27,0	2.26	2.26,5	»	2.26,6
37,862 / 27,862	10......	2.25	2.24,5	2.25	2.23,0	»	2.24,4

On voit que les différences des nombres ne sont pas supérieures à celles que donne la lecture d'un même cliché.

Enfin, pour que l'on ait tous les éléments permettant de déterminer l'approximation à laquelle les résultats définitifs seront connus, il suffit d'ajouter que la lecture du tracé obtenu avec les appareils inscripteurs du temps est exacte à moins de $\frac{1}{15}$ de vibration ([1]), soit $0^s,000498$ ou $0^s,0005$; la durée d'un tour du volant a été, en général, de $0^s,5$; l'erreur relative $\frac{0,00049}{0,5}$, soit $\frac{1}{1000}$, introduite par la mesure du temps est donc négligeable.

C'est toujours le même signal qui a inscrit la vitesse du volant; ses indications ne peuvent pas être troublées par le retard de désaimantation, mais seulement par les différences de ce retard dont je n'ai pas tenu compte, parce que le courant de la pile employée ne varie pas pendant la durée de trois ou quatre tours de la roue.

Les expériences que je vais citer sont les dernières que

([1]) Lors de la détermination du nombre de vibrations du diapason (p. 315), on a indiqué avec détail les erreurs que la lecture d'un tracé peut occasionner.

j'aie faites sur la vitesse de l'eau. L'écoulement a lieu à travers un orifice en platine iridié de $5^{mm},76$ de diamètre, dont le contour est une arête mince et très régulière. J'ai choisi ce dernier métal afin que l'orifice ne fût pas altéré par l'emploi des autres liquides soumis à l'expérience ([1]).

Le liquide qui forme les bulles se compose encore de nitrobenzine et d'essence de térébenthine, mélangées de manière à former un liquide de même densité que celle de l'eau ; en agitant ce mélange avec un volume d'eau plus ou moins grand, on forme une émulsion contenant plus ou moins de bulles : cela n'a pas d'influence sensible sur les résultats.

J'ai fait tourner le volant tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, pour éliminer les défauts de symétrie possibles des expériences : si les bulles ne se meuvent pas dans le jet suivant son axe ou une parallèle à cet axe, les deux vitesses ne sont plus rectangulaires, leur rapport n'est plus égal à la tangente de l'angle que leur résultante fait avec l'une d'elles. Mais on verra que cette précaution n'a pas d'utilité appréciable dans le cas actuel.

Voici les résultats des mesures relatives à la vitesse d'écoulement de l'eau suivant l'axe du jet. La vitesse théorique a été calculée comme précédemment (p. 329), en ajoutant à la hauteur d'eau h, contenue dans le réservoir, la distance h' à laquelle la bulle se trouvait de l'orifice. Ainsi, $H = h + h'$.

([1]) On a pu le nettoyer sans inconvénient, quand cela a été jugé utile, avec de l'eau acidulée, sans avoir besoin de frotter sa surface.

Numéro du cliché.	H.	Vitesse du jet à 1cm,7 de l'orifice d'après la loi $v=\sqrt{2gH}$.	d'après l'expérience.	Différence.	Observations.
	m	m	m	m	
33...	0,267	2,288	2,301	+0,013	Sens inverse.
17...	0,267	2,288	2,295	+0,007	Sens direct.
14...	0,266	2,285	2,296	+0,011	Sens direct.
15...	0,266	2,285	2,286	+0,001	Sens direct, nouvelle émulsion.
23...	0,266	2,285	2,285	0,000	Sens inverse.
26...	0,266	2,285	2,276	−0,009	Sens inverse.
30...	0,194	1,951	1,968	+0,017	Sens inverse, émulsion abondante.
38...	0,272	2,310	2,294	−0,016	Injecteur excentré : l'émulsion passe à 1mm de la surface du jet.

Numéro du cliché.	H.	Vitesse du jet à 2cm,7 de l'orifice d'après la loi $v=\sqrt{2gH}$.	d'après l'expérience.	Différence.
	m	m	m	m
33...	0,277	2,331	2,342	+0,011
17...	»	»	2,330	−0,001
14...	0,276	2,326	2,342	+0,016
15...	»	»	2,332	+0,006
23...	»	»	2,320	−0,006
26...	»	»	2,336	+0,010
30...	0,204	2,000	2,016	+0,016
38...	0,282	2,352	2,339	−0,013
		à 3cm,7 de l'orifice.		
33...	0,287	2,373	2,384	+0,011
17...	»	»	2,361	−0,012
14...	0,286	2,369	2,369	0,000
15...	»	»	2,356	−0,013
23...	»	»	2,364	−0,005
26...	»	»	2,360	−0,009
30...	0,214	2,049	2,059	+0,010
38...	0,292	2,393	2,386	−0,007

Ces résultats montrent d'abord que, pour une même valeur de H, les vitesses trouvées concordent *entre elles* à environ $\frac{1}{200}$ près; les plus fortes différences n'atteignent pas $\frac{1}{100}$.

Si l'on compare maintenant les nombres donnés par les sept premières expériences du Tableau précédent avec ceux que l'on trouve en admettant la loi de Torricelli (colonne *Différence*), on voit que l'erreur moyenne est $\pm 0^m,010$, l'erreur probable $\pm 0^m,0066$. La loi est donc exacte à moins de $\frac{1}{300}$ près.

On remarquera que les vitesses théoriques à $0^m,017$, $0^m,027$, $0^m,037$ de l'orifice ont été calculées en ajoutant ces distances h' à la hauteur d'eau h : cela revient à admettre qu'à partir de la naissance du jet l'accélération soit celle de la pesanteur; cette hypothèse se trouve ainsi justifiée par la concordance des nombres trouvés et calculés.

En outre, puisque la vitesse du jet va en croissant à partir de l'orifice, la section du jet doit décroître dans le même rapport, en vertu du principe de continuité $SV = S'V'$. On verra dans le dernier Chapitre des mesures relatives à la forme de la veine.

Enfin la huitième expérience (cliché n° 38) donne la vitesse du jet, non plus suivant son axe, mais suivant une parallèle située à 1^{mm} environ de sa surface. Pour faire écouler les bulles aussi près des bords, il a fallu transporter le tube à émulsion, parallèlement à lui-même, à environ $0^m,10$ de sa position primitive (on voit d'après cela que la partie du liquide qui forme la surface extérieure du jet est fournie par des couches voisines des parois du vase). Comme on pouvait s'y attendre, la vitesse trouvée est plus petite que la vitesse axiale; la différence $-0^m,016$ est toutefois assez faible. A mesure que l'on considère des sections plus éloignées de l'orifice, elle prend des valeurs, $0^m,013$ et $0^m,007$, de plus en plus faibles; à une certaine distance de l'orifice, les filets tendent à se

mouvoir avec la même vitesse, au moins ceux qui sont à plus de 1^{mm} de la surface du jet. Pour ceux qui en sont plus rapprochés, je n'ai pas cherché à utiliser la méthode actuelle : en effet, on n'arrive à diriger des bulles tangentiellement au bord intérieur qu'en faisant déboucher le tube à émulsion contre la paroi horizontale du réservoir. Cela n'est même pas facile, parce que, en arrivant près de l'orifice, les bulles ont une tendance à être entraînées vers le milieu du jet, où la vitesse est maximum ; de plus, quand elles touchent les bords de l'orifice, il y a, à ce moment, une déformation du jet.

L'appareil décrit en dernier lieu donne, d'après les expériences relatives à l'écoulement de l'eau, des nombres constants ; il est donc susceptible d'être employé d'une manière générale à des mesures de vitesse, et notamment à la recherche de la vitesse d'écoulement de liquides visqueux.

CHAPITRE III.

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT INTÉRIEUR.

Pour faire les expériences que j'avais en vue, j'ai dû chercher parmi les liquides visqueux transparents une substance soluble qui ne subisse pas d'altération appréciable dans sa composition pendant la durée des mesures diverses, entre lesquelles il se passe un temps assez long (mesures de viscosité à différentes températures, de vitesse, de dépense, de forme). Il faut que la proportion du dissolvant suffise à faire varier la viscosité dans des limites aussi étendues que possible, et que cette proportion, une fois réglée par l'opérateur, ne soit pas altérée par des causes extérieures telles que l'évaporation : condition très difficile à réaliser complètement et qui a une influence extrême sur la valeur du frottement intérieur du liquide employé, comme on le verra dans la suite. Elle exclut un

Ces résultats montrent d'abord que, pour une même valeur de H, les vitesses trouvées concordent *entre elles* à environ $\frac{1}{200}$ près; les plus fortes différences n'atteignent pas $\frac{1}{100}$.

Si l'on compare maintenant les nombres donnés par les sept premières expériences du Tableau précédent avec ceux que l'on trouve en admettant la loi de Torricelli (colonne *Différence*), on voit que l'erreur moyenne est $\pm 0^m,010$, l'erreur probable $\pm 0^m,0066$. La loi est donc exacte à moins de $\frac{1}{300}$ près.

On remarquera que les vitesses théoriques à $0^m,017$, $0^m,027$, $0^m,037$ de l'orifice ont été calculées en ajoutant ces distances h' à la hauteur d'eau h : cela revient à admettre qu'à partir de la naissance du jet l'accélération soit celle de la pesanteur; cette hypothèse se trouve ainsi justifiée par la concordance des nombres trouvés et calculés.

En outre, puisque la vitesse du jet va en croissant à partir de l'orifice, la section du jet doit décroître dans le même rapport, en vertu du principe de continuité $SV = S'V'$. On verra dans le dernier Chapitre des mesures relatives à la forme de la veine.

Enfin la huitième expérience (cliché n° 38) donne la vitesse du jet, non plus suivant son axe, mais suivant une parallèle située à 1^{mm} environ de sa surface. Pour faire écouler les bulles aussi près des bords, il a fallu transporter le tube à émulsion, parallèlement à lui-même, à environ $0^m,10$ de sa position primitive (on voit d'après cela que la partie du liquide qui forme la surface extérieure du jet est fournie par des couches voisines des parois du vase). Comme on pouvait s'y attendre, la vitesse trouvée est plus petite que la vitesse axiale; la différence $-0^m,016$ est toutefois assez faible. A mesure que l'on considère des sections plus éloignées de l'orifice, elle prend des valeurs, $0^m,013$ et $0^m,007$, de plus en plus faibles; à une certaine distance de l'orifice, les filets tendent à se

mouvoir avec la même vitesse, au moins ceux qui sont à plus de 1^{mm} de la surface du jet. Pour ceux qui en sont plus rapprochés, je n'ai pas cherché à utiliser la méthode actuelle : en effet, on n'arrive à diriger des bulles tangentiellement au bord intérieur qu'en faisant déboucher le tube à émulsion contre la paroi horizontale du réservoir. Cela n'est même pas facile, parce que, en arrivant près de l'orifice, les bulles ont une tendance à être entraînées vers le milieu du jet, où la vitesse est maximum ; de plus, quand elles touchent les bords de l'orifice, il y a, à ce moment, une déformation du jet.

L'appareil décrit en dernier lieu donne, d'après les expériences relatives à l'écoulement de l'eau, des nombres constants ; il est donc susceptible d'être employé d'une manière générale à des mesures de vitesse, et notamment à la recherche de la vitesse d'écoulement de liquides visqueux.

CHAPITRE III.

DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE FROTTEMENT INTÉRIEUR.

Pour faire les expériences que j'avais en vue, j'ai dû chercher parmi les liquides visqueux transparents une substance soluble qui ne subisse pas d'altération appréciable dans sa composition pendant la durée des mesures diverses, entre lesquelles il se passe un temps assez long (mesures de viscosité à différentes températures, de vitesse, de dépense, de forme). Il faut que la proportion du dissolvant suffise à faire varier la viscosité dans des limites aussi étendues que possible, et que cette proportion, une fois réglée par l'opérateur, ne soit pas altérée par des causes extérieures telles que l'évaporation : condition très difficile à réaliser complètement et qui a une influence extrême sur la valeur du frottement intérieur du liquide employé, comme on le verra dans la suite. Elle exclut un

très grand nombre de liquides commodes à employer sous d'autres rapports.

Quelques essais préliminaires sur différentes substances m'ont fait choisir les sirops de glucose : ils se conservent sans altération pendant plusieurs mois ; on peut les obtenir presque aussi fluides que l'eau, puis, par degrés successifs, à un état pâteux sous lequel ils ne s'écoulent plus, au moins dans les conditions où j'ai opéré. Enfin la teneur en eau des sirops de glucose varie très lentement, par suite de l'évaporation due aux circonstances ambiantes ; ainsi, plusieurs mesures montrent que la perte de poids est de $0^{gr},018$ par centimètre carré et par vingt-quatre heures, dans l'air du laboratoire. Il n'en est plus de même dans l'atmosphère sèche des balances : la perte est assez rapide pour empêcher toute mesure exacte ; dans les pesées que j'ai faites pour déterminer la viscosité, j'ai supprimé les vases à dessiccation.

Pour abréger, je désignerai par des numéros les différentes solutions de glucose employées dans mes expériences, et je les inscrirai par ordre de viscosité croissante :

Glucose.

Numéro.	Degré du pèse-sirop commercial.	
1	35°	(troisième envoi) [1]
2	35	(deuxième »)
3	35	(premier »)
4	36,5	
5	38	(quatrième »)
6	38	(troisième »)
7	38	(deuxième »)
8	38	(premier »)

(1) Le degré des glucoses, pris au pèse-sirop, désigne leur viscosité d'une façon tout à fait insuffisante.

Le sirop que l'on trouve dans le commerce marque 42° : il n'est presque plus fluide. Grâce à l'obligeance du directeur d'une des usines du département, on a pris dans les bassines où s'opère la concentration la quantité nécessaire de chacun de ces liquides, à mesure qu'il marquait le degré voulu; on a eu ainsi des sirops aussi homogènes que possible.

J'ai déterminé le coefficient de frottement intérieur de ces liquides par la méthode des durées d'écoulement dans des tubes de petit diamètre, après m'être assuré d'abord que des dissolutions très visqueuses, comme celles dont je me suis servi, suivent les lois de Poiseuille ([1]).

L'appareil que j'ai employé ne diffère pas essentiellement de celui que ce savant a imaginé ([2]). Un tube capillaire *uu* (*fig.* 27) est soudé à un cylindre de verre A résistant, destiné à recevoir le liquide et terminé par une tubulure B sur laquelle on mastique le raccord d'un collier à gorge C.

Pour assurer la constance de la température, on a placé le cylindre dans une cuve à eau DDDD (*fig.* 25 et 26) ([3]); l'extrémité libre du tube capillaire sort à l'autre bout de ce récipient, à travers un bouchon élastique, et aboutit à un vase C où l'on recueille le liquide écoulé.

La cuve est elle-même enfermée dans une étuve EEEE à double paroi, contenant environ 40^{lit} d'eau; on a ménagé à la partie supérieure une rigole longitudinale HH

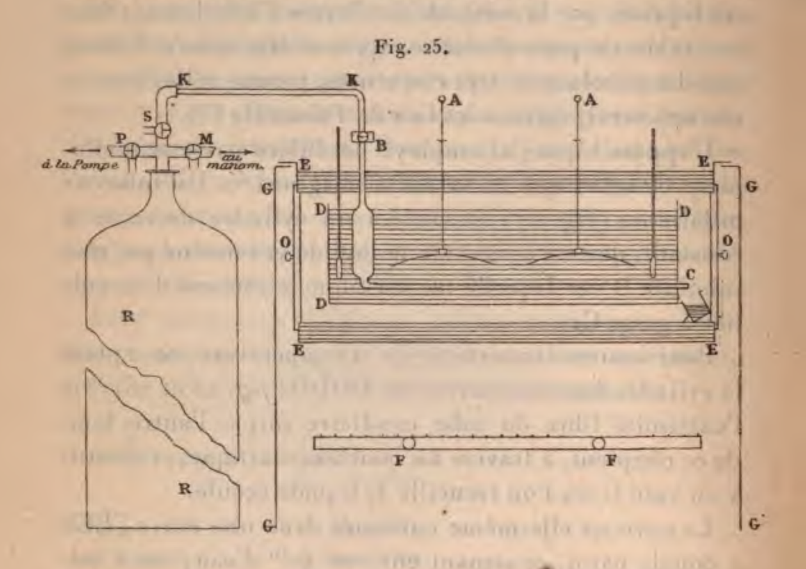
([1]) On sait qu'elles sont applicables à la glycérine qui, vers 3°, a une viscosité égale à 4200 fois environ celle de l'eau à 20°. (Schœttner, *Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien*, t. LXXVII, p. 61; 1878.) Les solutions de glucose que j'ai employées ont atteint une viscosité de 15000 et même 24000 fois celle de l'eau.

([2]) *Mémoires des Savants étrangers*, t. IX; 1846.

([3]) La *fig.* 26 est une section transversale de l'appareil dont la *fig.* 25 représente une coupe par un plan vertical, mené suivant HDD (*fig.* 26) et sur lequel on a projeté le cylindre, les agitateurs et les thermomètres.

pour le passage de la tubulure B. L'étuve est environnée de tous côtés par une dernière enceinte en tôle GGGG, au bas de laquelle se trouve un brûleur FF, alimenté par du gaz d'éclairage, dont le débit est réglé par un appareil automatique R plongé dans l'étuve. Des agitateurs et des thermomètres sont répartis dans les deux masses d'eau. Des portes OO permettent de fermer les faces extrêmes de l'étuve E, ainsi close de toutes parts. La cuve D est

Fig. 25.

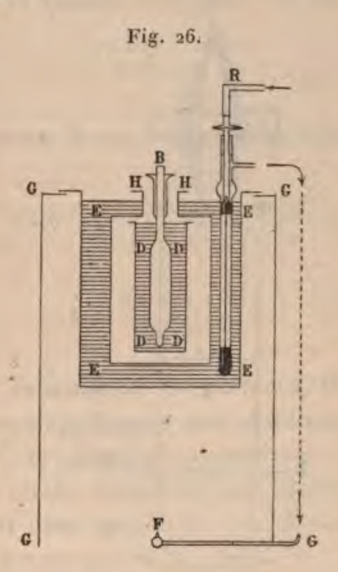


donc environnée par de l'air à température constante, car les variations qui tendent à se produire sont annulées à chaque instant par la masse calorimétrique considérable de l'étuve, elle-même réglée. Dans plusieurs expériences, qui ont duré chacune six heures environ, la température de la cuve n'a pas varié de plus de $\frac{1}{30}$ de degré.

Le liquide qui passe dans le tube capillaire peut s'écouler sous une pression plus ou moins grande, variable au gré de l'opérateur; à cet effet, le tube B communique par le tuyau KK (*fig.* 25) avec un réservoir à air com-

primé R, pourvu de trois tubulures : l'une d'elles S reçoit le tube K ; elle est munie d'un robinet à trois voies qui permet de mettre le cylindre en verre B en rapport soit avec le réservoir, soit avec l'air extérieur ; une autre M est reliée à un manomètre à mercure ; la troisième P porte un robinet à trois voies qui fait communiquer le réservoir R soit avec l'air extérieur, soit avec une pompe de compression.

Fig. 26.



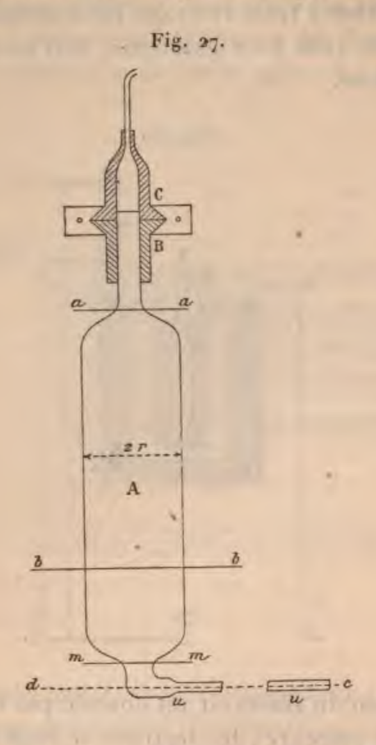
La pression du réservoir est donnée par un manomètre à air libre à mercure ; les lectures se font à moins d'un demi-millimètre près sur une échelle divisée.

Pour connaître la pression totale relative à une expérience déterminée, il faut ajouter à l'indication du manomètre la pression moyenne exercée au-dessus de l'axe *cd* (*fig.* 27) du tube capillaire par le liquide dont le niveau, primitivement en *aa*, baisse pendant la durée de l'écoulement et arrive à la fin au voisinage d'un repère *mm*. Le cylindre plonge dans l'eau de la cuve, de sorte

que le repère *aa* est seul visible au début de l'expérience; mais la hauteur moyenne du liquide se déduit aisément des résultats de chaque expérience.

En effet, on a déterminé la distance *am* des deux traits d'affleurement et le volume qu'ils comprennent entre eux

Fig. 27.



par un jaugeage à l'eau : on en déduit le rayon moyen *r* du cylindre; pour l'un d'eux, *am* étant égal à $13^{cm},0$, j'ai trouvé $r = 0^{cm},93$. On mesure encore la hauteur du trait *a* au-dessus de l'axe *cd* du tube capillaire placé horizontalement dans la cuve : on trouve $ad = 16^{cm},4$. Supposons que dans une expérience la surface du liquide soit venue de *a* en *b*, ce dernier niveau n'étant pas visible. On a recueilli un poids P de glucose de densité δ par rapport à

l'eau. Posons

$$ad - bd = h;$$

h est déterminé, car l'on connaît P, r et δ, et l'on a, pour le tube en question,

$$h = \frac{P}{\delta} \times \frac{1}{\pi r^2} = \frac{P}{\delta} \times \frac{1}{2,71}.$$

D'autre part, la hauteur moyenne l du liquide a été

$$l = ad - \frac{h}{2} = 16,4 - \frac{P}{2\delta} \times \frac{1}{2,71}.$$

Soit L la hauteur de mercure correspondant à l, on aura

$$L = l \frac{\delta}{13,6} = \left(16,4 - \frac{P}{2\delta} \times \frac{1}{2,71}\right) \frac{\delta}{13,6}$$

ou enfin

$$(1) \qquad L = \frac{88,88\delta - P}{73,712};$$

L est évalué en centimètres de mercure, P en grammes. Cette expression s'appliquera aux différents liquides, en prenant pour δ leurs densités respectives.

La pression totale supportée par le liquide pendant l'écoulement est donc égale à H + L, H étant la hauteur du manomètre à mercure.

Pendant la durée, parfois très longue, d'une expérience, le manomètre ne reste pas rigoureusement au même niveau sous des pressions de 1600^{mm} que l'on a employées pour la plupart des mesures; mais ses variations n'ont pas dépassé en général 2^{mm} à 3^{mm} pendant les plus longues expériences: on a donc pris comme pression la moyenne H des lectures initiales et finales du manomètre.

La marche d'une expérience est très simple. Après avoir réglé la température de l'étuve, on remplit le cylindre A de glucose, en évitant qu'il se forme des bulles

d'air [1]; le niveau est à quelques millimètres au-dessus du repère *a* (*fig.* 27). On agite jusqu'à ce que la température du liquide visqueux soit la même que celle de la cuve; les masses d'eau de l'étuve et de la cuve sont fréquemment remuées au moyen de larges agitateurs en forme de grilles.

On raccorde le cylindre A au réservoir à air comprimé au moyen du collier à gorge, et on laisse la pression s'exercer sur la glucose qui commence à s'écouler; on suit, au moyen d'un regard ménagé dans les enceintes, le niveau du liquide, et, au moment où il affleure le repère *a*, on essuie rapidement l'extrémité libre du tube capillaire, en même temps que l'on déclenche un chronomètre. On recueille le liquide dans un vase de Bohême préalablement taré, la glucose s'étale contre ses parois sans former de gouttes: il n'y a donc pas de cause appréciable d'irrégularité dans la pression au bout du tube.

On ferme définitivement les enceintes et l'on relève les indications du manomètre. L'expérience se poursuit en agitant les masses d'eau et en notant les températures marquées par trois thermomètres.

Pour savoir, au moins approximativement, quand on doit arrêter l'expérience, c'est-à-dire quand le niveau de la glucose arrive au voisinage du repère inférieur *m*, on a placé sur le vase de Bohême un index où le liquide doit affleurer lorsque le volume *am* (*fig.* 27) s'est écoulé. On ôte le vase en se servant de ses bords pour enlever la petite masse de glucose encore adhérente au tube et, à ce moment, on arrête le chronomètre.

Ayant ainsi la durée de l'écoulement, il ne reste plus qu'à peser le liquide. Dans ses expériences, Poiseuille détermine le temps que met à s'écouler à travers un tube

---

(1) On se sert d'un entonnoir terminé par un tube qui arrive au fond du cylindre.

capillaire un volume d'eau, ou de liquides peu visqueux, déterminé par deux traits marqués sur une ampoule de verre. Cette méthode est bonne dans ce cas, mais insuffisante avec des liquides notablement visqueux comme nos solutions de glucose; car il reste alors une couche qui adhère aux parois intérieures du cylindre, et dont l'épaisseur croît en même temps que la viscosité : ainsi la quantité de glucose qui a passé par le tube capillaire n'est pas égale au volume compris entre les repères; elle est d'autant moindre que la solution est plus concentrée. Comme il s'agit, en définitive, de savoir quel est le volume écoulé dans l'unité de temps, on y parvient aisément en pesant le liquide recueilli, dont on connaît, d'autre part, la densité. Ce procédé offre en outre l'avantage d'éliminer les corrections relatives à la variation de volume du cylindre produite par des variations de pression ou de température.

La dépense est proportionnelle à la quatrième puissance du diamètre, lorsqu'elle a lieu suivant la loi de Poiseuille. Le diamètre du tube capillaire doit donc rester constant avec toute la rigueur possible dans le cours des différentes séries d'expériences; la seule cause qui puisse avoir une influence notable est la température, mais dans les limites où j'ai opéré (de 14° à 26°) il n'y a pas lieu d'en tenir compte. En effet, soit 2^{mm} le diamètre du tube à 14°; prenons 0,0000086 pour coefficient de dilatation du verre, le diamètre du tube à 26° sera

$$2\,\frac{1+0,0000086\times 26}{1+0,0000086\times 14}=2,00032.$$

Par suite, si, pour plus de simplicité, on considère un liquide dont la viscosité ne varierait pas avec la température, les volumes q et q' écoulés dans le même temps seraient

$$\frac{q}{q'}=\frac{\overline{2,00032}^{4}}{\overline{2,00000}^{4}}=1,0006.$$

L'erreur relative

$$\frac{q - q'}{q'} = 0,0006,$$

commise en admettant la constance du diamètre du tube, est négligeable dans le cas qui nous occupe.

Il en est de même pour l'accroissement de longueur du tube résultant d'une même variation de température; l'erreur relative est de 0,0001.

Dans une première série de mesures, je me suis proposé de voir si les liquides très visqueux que je devais employer suivent les lois de Poiseuille.

Soient :

Q le volume écoulé dans l'unité de temps ;
K une constante inversement proportionnelle au coefficient de frottement intérieur du liquide ;
H la pression (hauteur de mercure) ;
D le diamètre ;
L la longueur du tube capillaire.

Les lois de Poiseuille ont pour expression

$$Q = KH\frac{D^4}{L}. \tag{2}$$

J'ai d'abord étudié la marche de la dépense en ne faisant varier que la pression ; si Q, Q' sont les volumes écoulés sous les pressions H, H', à travers un même tube (K, D, L constants), on doit avoir, d'après (2),

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{H}{H'}. \tag{3}$$

Pour faciliter la comparaison des nombres trouvés dans les expériences, nous poserons

$$Q = \frac{u}{\theta}, \qquad Q' = \frac{u'}{\theta'},$$

θ et θ' étant les durées d'écoulement des volumes u et u'.

La relation (3) s'écrira alors

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{u}{\theta}\,\frac{\theta'}{u'} = \frac{H}{H'},$$

d'où

$$\theta' = \theta\,\frac{H}{H'}\,\frac{u'}{u}. \tag{4}$$

Dans nos expériences, on mesure le poids de liquide écoulé; connaissant la densité, on en déduit le volume correspondant. Cette réduction est nécessaire quand il s'agit de comparer des solutions différentes; mais, pour un même liquide à des températures voisines, les poids étant proportionnels aux volumes, on peut écrire

$$\theta' = \theta\,\frac{H}{H'}\,\frac{P'}{P}.$$

Les résultats fournis par l'expérience sont inscrits dans le Tableau suivant et montrent que la dépense est proportionnelle à la pression. En effet, soit θ le temps qu'un poids P met à s'écouler sous la pression H; on calcule, d'après la relation précédente, la durée d'écoulement θ' d'un poids P' sous une pression H' : les valeurs respectives de P', H' sont arbitrairement choisies parmi les données de l'expérience (nombres marqués d'un astérisque) et restent les mêmes, ainsi que la durée θ'_0 prise pour terme de comparaison, tant que le tube et le liquide ne changent pas. Par conséquent, si la loi se vérifie, $\theta' = \theta'_0$; on peut constater que les différences $\theta' - \theta'_0$ sont inférieures à $\frac{1}{100}$, et même plus faibles encore si l'on tient compte du sens dans lequel varie la température.

Numéro des glucoses.	Poids écoulé.	Pression.	Durée d'écoulement trouvée.	calculée θ'.	θ'₀.	Differ.	Temp.
	gr	mm	s	s	s	s	o
4......	12,672*	861,0*	4701	4701	4701		18,20
»	12,618	1722,0	2362	4743	4701	+ 42	18,15
»	12,570	1870,0	2134	4672	4701	— 29	18,23
»	12,650	858,5	4740	4734	4701	+ 33	18,17
7......	16,740*	1672,0*	22590	22590	22590		16,5
»	14,793	863,2	39120	22854	22590	— 264	16,4

Pour les quatre premières expériences, le liquide était contenu dans une ampoule en verre que l'on a plongée dans une cuve à eau transparente, ce qui a permis de limiter chaque opération à l'époque des affleurements successifs du niveau à des repères tracés d'avance : on a néanmoins pesé le liquide recueilli. L'éooulement a eu une durée relativement courte. Toutes les autres expériences de ce Chapitre ont été faites avec l'appareil décrit *fig.* 25 et 26, notamment les deux dernières opérations du précédent Tableau, dont la durée a atteint six heures et onze heures.

Le tube capillaire employé dans les six mesures qu'on vient de citer avait $0^{mm},73$ de diamètre; sa longueur étaitd'environ $0^{m},20$: jecomptais la déterminer exactement après avoir terminé les expériences; je n'ai pu le faire par suite d'un accident qui a brisé le tube en fragments trop nombreux pour le reconstituer ([1]). Mais cela importe peu, puisqu'il ne s'agit ici que de la loi des pressions.

Voici une autre série d'expériences ayant le même objet, mais relatives à un tube de $1^{mm},636$ de diamètre et $0^{m},9015$ de long; les durées théoriques ont été calculées en faisant $P' = 41^{gr},946$ pour la glucose n° 7 et

([1]) Ce tube avait environ $0^{m},20$ pour les n°s 1 à 4 et $0^{m},19$ environ pour les n°s 5 et 6; on ne peut donc comparer entre elles que les expériences 1 à 4 et 5, 6.

$P' = 41^{gr},142$ pour la glucose n° 4, valeurs qui correspondent à un volume de 30^{cc}. On a pris $H' = 1500^{mm}$.

			Durée d'écoulement				
				de 30^{cc} du liquide sous la pression de 1500^{mm}, calculée			
des glucoses.	Poids écoulé.	Pression.	trouvée.	θ'.	θ'_0.	Differ.	Temp.
	gr	mm	s	s	s	s	o
7......	39,536	804,3	10840	6167	6167		25,40
»	40,314	1595,1	5484	6068	6167	+ 99	25,43
»	38,651	899,6	20601	13450	13450		18,88
»	24,796	1636,8	7329	13570	13450	— 120	18,86
4......	37,291	1595,6	2702	3171	3171		13,65
»	40,731	842,8	5541	3145	3171	+ 26	13,61

Pour ce tube comme pour le précédent, la dépense est proportionnelle à la pression. Dans ces mesures, la glucose n° 7 a atteint une viscosité égale à 14000 fois, puis 18000 fois celle de l'eau (comme on le verra plus loin); la loi subsiste donc dans des limites considérables et pour des tubes très différents.

J'indiquerai maintenant les résultats des expériences que j'ai faites, en vue de vérifier la loi des longueurs et des diamètres. D'après l'expression générale des lois de Poiseuille,

$$Q = \frac{u}{\theta} = KH\frac{D^4}{L}, \tag{5}$$

on a

$$\frac{u}{\theta H} = K\frac{D^4}{L};$$

u, θ, H sont les données de l'expérience. Le premier membre de cette équation est constant pour un liquide et un tube déterminés. On en déduit la durée θ_1 de l'écoulement d'un volume u_1 du même liquide sous la pression H_1, à travers le même tube, en donnant à u_1, H_1 des valeurs

arbitrairement choisies. On a en effet

$$(6)\qquad \frac{u_1}{\theta_1 H_1} = K\frac{D^4}{L} = \frac{u}{\theta H}.$$

Pour un autre tube de diamètre D′ et de longueur L′, si u' est le volume qui, d'après l'expérience, s'est écoulé dans le temps θ' sous la pression H′, on aura relativement au même liquide

$$\frac{u'}{\theta' H'} = K\frac{D'^4}{L'};$$

on en déduira la durée θ'_1 de l'écoulement d'un volume u_1 sous la pression H_1 à travers le même tube, car on a

$$(7)\qquad \frac{u_1}{\theta'_1 H_1} = K\cdot\frac{D'^4}{L'} = \frac{u'}{\theta' H'}.$$

Pour faciliter la comparaison des expériences entre elles, on a pris $u_1 = 30^{cc}$ et $H_1 = 1500^{mm}$, soit pour le Tableau suivant, soit pour tous ceux qu'il nous reste à citer dans le présent Chapitre ; ces nombres sont ceux dont les données expérimentales se sont le plus souvent rapprochées.

Si l'on divise (7) par (6), il vient

$$(8)\qquad \frac{\theta_1}{\theta'_1} = \frac{D'^4}{L'} \times \frac{L}{D^4},$$

relation qui devra être vérifiée, si la loi de Poiseuille s'applique à nos liquides.

Les expériences ont été faites avec deux tubes différents I et II.

Les dimensions de I sont

$$D = 0^{mm},702, \qquad L = 471^{mm};$$

celles de II,

$$D' = 1^{mm},636, \qquad L' = 901^{mm},5;$$

d'où

$$\frac{D'^4}{D^4} \times \frac{L}{L'} = 15,41;$$

on doit donc avoir

$$\frac{\theta_1}{\theta'_1} = 15,41.$$

Les durées d'écoulement de 30^{cc} de glucose sous la pression de 1500^{mm}, déduites des expériences comme il vient d'être dit, sont :

Glucose n° 2 (Température $14°,46$).

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Tube I} \ldots\ldots\ldots & \theta_1 = 21649^s \;(^1) \\ \text{Tube II} \ldots\ldots\ldots & \theta'_1 = 1403,7 \;(^2)\end{array}\right\} \frac{\theta_1}{\theta'_1} = 15,42.$$

Glucose n° 4 (Température $15°,29$).

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Tube I} \ldots\ldots\ldots & \theta_1 = 41132^s \;(^3) \\ \text{Tube II} \ldots\ldots\ldots & \theta'_1 = 2683^s \;(^4)\end{array}\right\} \frac{\theta_1}{\theta'_1} = 15,33.$$

Le rapport des durées d'écoulement est donc égal au quotient $\frac{D'^4 L}{D^4 L'}$. Par conséquent, nos liquides suivent toutes les lois de Poiseuille.

Par suite, il est permis de mesurer leur coefficient de frottement intérieur par la durée de l'écoulement d'un volume donné de différents liquides sous une pression et pour un tube déterminés.

En effet, dans la formule de Poiseuille,

$$Q = \frac{u}{\theta} = KH\frac{D^4}{L}.$$

---

(1) Données de l'expérience : poids écoulé, $33^{gr},801$; durée, 16212^s; pression, $1664,8$; température, $14°,46$.

(2) Durée calculée pour la température de $14°,46$, par la formule (p. 370) qui représente, pour cette glucose, les expériences citées dans le Tableau (p. 367).

(3) Données de l'expérience : poids écoulé, $27^{gr},998$; durée, 25211^s; pression, $1664,8$; température, $15°,29$.

(4) Durée calculée pour la température de $15°,29$, par la formule (p. 370) qui représente, pour cette glucose, les expériences citées dans le Tableau (p. 368).

K est une constante inversement proportionnelle au coefficient de frottement intérieur η, c'est-à-dire que

$$K\eta = K'\eta' = \ldots = N,$$

N étant une constante.

On peut donc écrire

$$Q = \frac{u}{\theta} = \frac{N}{\eta} H \frac{D^4}{L}$$

ou

(9) $$\frac{u}{\theta H} = \frac{M}{\eta},$$

en posant, pour abréger, $\frac{ND^4}{L} = M$, quantité constante pour un même tube; u, θ, H sont les quantités que l'on évalue dans chaque mesure; elles n'ont pas respectivement la même valeur dans les différentes expériences relatives à la même glucose; mais, le premier membre de l'expression (9) étant constant pour un même liquide à la même température, on pourra toujours déduire des données u, θ, H de chaque expérience la durée θ_2 d'écoulement d'un volume u_1 sous la pression H_1, puisque l'on a

(10) $$\frac{u_1}{\theta_2 H_1} = \frac{u}{\theta H} = \ldots = \frac{M}{\eta}.$$

J'ai pris, comme il a été dit plus haut (p. 365),

$$u_1 = 30^{cc}, \qquad H_1 = 1500^{mm} \text{ de mercure.}$$

Pour une glucose de viscosité η' s'écoulant à travers le même tube, on calculera d'une manière analogue la durée θ'_1 de l'écoulement de 30^{cc} sous la pression de 1500^{mm}, d'après la relation

(11) $$\frac{u_1}{\theta'_1 H_1} = \frac{u'}{\theta' H'} = \ldots = \frac{M}{\eta'},$$

u', θ', H' étant les données de chaque expérience. En divisant (11) par (10), il vient

(12) $$\frac{\theta_2}{\theta'_1} = \frac{\eta}{\eta'}.$$

J'indiquerai dans les Tableaux suivants par Θ les valeurs telles que θ_2, θ'_1, ... obtenues avec un même tube et qui désignent, comme on vient de le dire, la durée de l'écoulement, sous la pression de 1500^{mm} de mercure, d'un volume de 30^{cc} de liquide.

D'après la relation (12), il suffit, pour avoir le rapport des coefficients de frottement intérieur de deux liquides, de diviser l'une par l'autre leurs durées d'écoulement respectives inscrites dans la cinquième colonne; cette remarque s'applique aux nombres Θ relatifs à un même liquide à différentes températures ou à deux liquides différents, puisque toutes les expériences sont faites avec le même tube.

			Durée d'écoulement			
Numéro de l'expérience.	Poids écoulé $P = u\delta$.	Pression H.	du poids P sous la pression H θ.	d'un volume de 30^{cc} sous la pression de 1500^{mm} Θ.	Température.	Numéro des glucoses.
	gr	mm	sec	sec	o	
25.......	38,741	1283,6	850,0	760,6	24,90	3
24.......	39,144	1288,1	855	759,9	24,90	»
53.......	41,780	1570,6	1202	1223	19,55	»
54.......	36,694	1567,9	1150,5	1229	19,56	»
72.......	36,521	1587,9	1808	2132	14,04	»
73.......	36,681	1586,9	1816	2130	14,04	»
36.......	39,391	1509,5	495	512,3	25,76	2
34.......	39,510	1520,5	501	520,7	25,58	»
39.......	39,991	1450,5	852	858,3	19,74	»
40.......	39,143	1416,5	972	952,5	18,53	»
41.......	38,894	1413,0	974	958,3	18,47	»
60 (C)...	36,316	1398,0	1209	1262	15,48	»
60 (B)...	35,738	1398,0	1204	1277	15,38	»
114.......	37,327	893,8	510	327,0	23,63	1
117.......	34,214	1298,8	486	494,0	18,43	»
118 (B)...	42,009	1326,8	1029	870,3	11,78	»
118 (A)...	41,640	1329,8	1026	877,4	11,75	»

Numéro de l'expérience.	Poids écoulé $P = u\delta$.	Pression H.	Durée d'écoulement du poids P sous la pression H θ.	Durée d'écoulement d'un volume de 30cc sous la pression de 1500mm Θ.	Température.	Numé[ro] des glucose[s]
	gr	mm	sec	sec	o	
21.......	39,934	1340,7	1056	968,1	25,75	4
22.......	43,074	1336,7	1145	970,3	25,70	»
47.......	39,508	1588,2	1502	1652	20,04	»
48.......	31,364	1583,8	1204	1663,8	19,89	»
63.......	37,898	1593,0	2708,5	3122,6	13,81	»
61.......	36,858	1601,6	2705	3223,9	13,49	»
112 (A)...	40,382	1580,0	3605	3929	25,25	6
112 (B)...	36,967	1634,6	3201	3943	25,0	»
110 (A)...	27,028	1688,0	5402	9397	17,85	»
110 (B)...	33,452	1669,0	6792	9440	17,7	»
108 (A)...	20,043	1614,2	6065	13607	14,8	»
108 (B)...	32,635	1588,0	10803	14640	14,2	»
28.......	36,441	1524,3	5668	6613	25,16	8
27.......	36,531	1532,2	5794	6778	24,93	»
26.......	34,540	1592,2	5417	6965	24,55	»
51.......	35,909	1649,3	10107	12975	19,49	»
52.......	44,637	1626,9	12845	13085	19,41	»
70.......	44,861	1635,7	22744	23220	14,69	»
69.......	19,369	1672,3	10926	26414	13,99	»
78.......	35,509	1614,4	3909	4969,9	27,07	7
79.......	33,953	1614,4	3785	5032,7	26,96	»
80.......	24,626	1574,4	7210	12930	18,89	»
81.......	24,646	1569,6	7265	12979	18,87	»
66.......	12,676	1656,0	7510	27580	13,52	»
68.......	19,156	1642,6	11645	28070	13,42	»
82.......	18,744	1538,9	12619	29123	12,87	»
83.......	32,527	1643,5	21605	30686	12,51	»
3.......	35,152	1676,0	4221	5602	20,12	5
4.......	27,202	1594,9	3795	6194	19,20	»
5.......	34,275	1564,0	6612	8397	16,50	»
6.......	33,598	1432,4	7204	8545	16,16	»
7.......	34,830	1612,0	9021	11620	13,65	»
8.......	22,467	1504,5	6304	11744	13,60	»

Les expériences directes donnent le poids de liquide écoulé; comme il faut comparer entre elles les durées d'écoulement d'un même volume des différentes solutions, j'ai déterminé leurs densités par la méthode du flacon, en prenant le vase qui sert d'habitude à la mesure des densités des solides, et dont le col assez large facilite le remplissage du flacon.

	Température.	Densité (¹).
	°	
Glucose n° 3	0	**1,3630**
	14,04	1,3558
	15,77	**1,3550**
	19,56	1,3530
	24,90	1,3504
Glucose n° 2	0	**1,3639**
	15,38	1,3556
	17,17	**1,3549**
	18,53	1,3541
	25,58	1,3505
Glucose n° 1	14,42	**1,3389**
Glucose n° 4	0	**1,3784**
	13,81	1,3714
	16,87	**1,3698**
	19,89	1,3683
	23,60	1,3664
	25,70	1,3654
Glucose n° 6	12,95	**1,3928**
Glucose n° 8	0	**1,4079**
	14,69	1,4001
	16,27	**1,3992**
	19,41	1,3975
	24,93	1,3946
Glucose n° 7	0	**1,4128**
	13,42	1,4055
	15,77	**1,4043**
	18,89	1,4026
	27,07	1,3982
Glucose n° 5	0	**1,3997**
	11	**1,3943**
	16,5	1,3916

(¹) Les nombres en gros caractères sont ceux que l'expérience directe

Au moyen des résultats des Tableaux précédents (p. 367 et 368), j'ai représenté graphiquement la variation de la viscosité de chaque glucose, avec la température, en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les durées d'écoulement Θ, c'est-à-dire des nombres proportionnels au coefficient de frottement intérieur des liquides correspondants.

Ces courbes sont tracées sur la *fig.* 28 [1]. Si l'on considère des liquides à des températures voisines de 14°, elles montrent que plus une solution est visqueuse, plus la variation de la viscosité est considérable pour une même différence de température; vers 25°, ces variations sont beaucoup moins fortes : les courbes prennent des allures semblables. Les mesures du Tableau précédent indiquent donc la marche de la viscosité entre deux états, très différents à ce point de vue, des liquides étudiés.

A ces indications, je joins les formules suivantes relatives à six glucoses, qui permettent de calculer les durées d'écoulement θ_T à différentes températures T, connaissant l'une d'elles à une température déterminée θ_n ; on a pris pour durée initiale θ_n celle qui correspond à la température n, la plus basse que les expériences aient fournie.

Glucose n° 3 .... $\theta_T = \dfrac{\theta_{14,04}}{1+at+bt^2} = \dfrac{2131^s}{1+0,100948\,t-0,005993\,t^2}$

$t = T - 14°,04$ ...... $\log a = \bar{1},0040977$, $\log b = \bar{3},7776497$,

Glucose n° 2 .... $\theta_T = \dfrac{\theta_{15,38}}{1+at+bt^2} = \dfrac{1276^s,9}{1+0,092537\,t+0,004885\,t^2}$

$t = T - 15°,38$ ...... $\log a = \bar{2},9663144$, $\log b = \bar{3},6888523$,

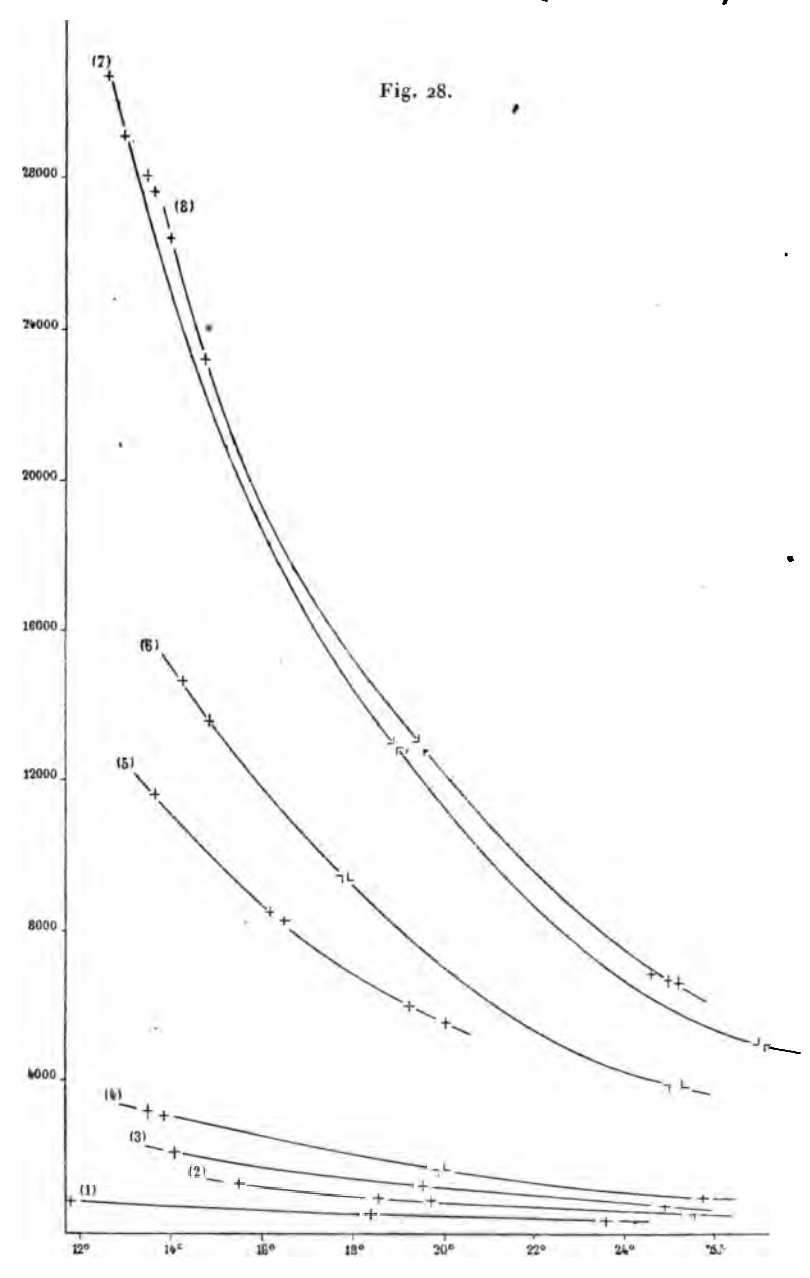
Glucose n° 4 .... $\theta_T = \dfrac{\theta_{13,81}}{1+at+bt^2} = \dfrac{3122^s,6}{1+0,099859\,t+0,007292\,t^2}$

$t = T - 13°,81$ ...... $\log a = \bar{2},9993881$, $\log b = \bar{3},8628405$,

a donnés : on en a déduit, quand cela a été nécessaire, le coefficient de dilatation moyen, et par suite les densités aux températures auxquelles leur connaissance était utile.

(1) Chaque courbe porte le numéro de la glucose correspondante.

Fig. 28.


(7)
(8)
(6)
(5)
(4)
(3)
(2)
(1)
28000
24000
20000
16000
12000
8000
4000
12°
14°
16°
18°
20°
22°
24°

Glucose n° 8....... $\theta_T = \frac{\theta_{14,69}}{1 + at + bt^2} = \frac{23220^s}{1 + 0,101844\,t + 0,013188\,t^2}$

$t = T - 14^\circ,69$...... $\log a = \bar{1},0079354$, $\log b = \bar{2},1201881$,

Glucose n° 7........ $\theta_T = \frac{\theta_{12,51}}{1 + at + bt^2} = \frac{30686^s}{1 + 0,10584\,t + 0,017088\,t^2}$

$t = T - 12^\circ,51$...... $\log a = \bar{1},0246498$, $\log b = \bar{2},2327005$.

Glucose n° 5........ $\theta_T = \frac{\theta_{13,60}}{1 + at + bt^2} = \frac{11744^s}{1 + 0,112840\,t + 0,0084856\,t^2}$

$t = T - 13^\circ,60$...... $\log a = \bar{1},0524631$, $\log b = \bar{3},9286826$.

Comme dans le présent travail il est question non seulement des vitesses d'écoulement de solutions plus ou moins visqueuses, à travers un orifice en mince paroi, mais aussi de la vitesse d'écoulement de l'eau, j'ai pris pour unité le coefficient de frottement intérieur de l'eau distillée à la température de $8^\circ,1$.

Toutes les durées d'écoulement consignées dans le Tableau précédent ont été obtenues en faisant passer les glucoses dans le tube II de $1^{mm},636$ de diamètre : il suffirait donc, d'après la formule (12), de mesurer le temps que 30^{cc} d'eau mettent à s'écouler dans le tube II sous la pression de 1500^{mm}, pour exprimer les coefficients de frottement intérieur des glucoses en fonction de celui de l'eau distillée.

Mais, dans un tube d'aussi grand diamètre, l'accélération de l'écoulement n'est pas négligeable [1], et bien que la loi de Poiseuille se vérifie [2] en affectant les résultats de l'expérience des corrections nécessaires, j'ai trouvé préférable de mesurer directement la durée de l'écoulement de l'eau dans le tube I dont le diamètre, égal à $0^{mm},702$, a la valeur maximum de ceux qui ont servi aux expériences de Poiseuille. De plus, j'avais employé ce même tube pour la vérification de la loi des diamètres et des longueurs

(1) Hagenbach, *Pogg. Ann.*, CIX.
(2) Roiti, *Nuovo Cimento*, III.

(p. 364, 365) relativement à deux glucoses, et les nombres trouvés dans ces expériences peuvent être utilisés pour la comparaison qui nous occupe.

Soient, en effet, dans le tube I, θ_1 la durée d'écoulement de 30^{cc} d'une glucose de viscosité η' sous la pression de 1500^{mm}, τ la durée dans les mêmes conditions de l'écoulement de l'eau distillée dont je désignerai la viscosité [1] par ε; on aura

$$\frac{\theta_1}{\tau} = \frac{\eta'}{\varepsilon}. \tag{13}$$

Nous avons trouvé, relativement à deux glucoses η et η' s'écoulant à travers le tube II (formule 12),

$$\frac{\theta_2}{\theta'_1} = \frac{\eta}{\eta'};$$

en multipliant ces deux équations membre à membre, on aura

$$\frac{\theta_2\,\theta_1}{\theta'_1\,\tau} = \frac{\eta}{\varepsilon}. \tag{14}$$

Ainsi la durée de l'écoulement θ_2 d'une glucose η donnée par les expériences faites dans le tube II détermine sa viscosité par rapport à l'eau quand on connaît en outre θ_1, θ'_1 et τ. Les durées d'écoulement θ_1, θ'_1 de la glucose n° 2 dans les tubes I et II à une même température ont été mesurées (p. 365); on a trouvé

$$\frac{\theta_1}{\theta'_1} = 15,42;$$

ce rapport est constant et ne dépend que des dimensions des tubes. On a vu, en effet, que l'on a

$$\frac{D'^4}{D^4} \times \frac{L}{L'} = 15,41.$$

---

[1] Viscosité signifie toujours coefficient de frottement intérieur.

Enfin τ a été déterminé par neuf expériences concordantes dans lesquelles on a mesuré la durée d'écoulement de l'eau dans le tube I; on a trouvé $\tau = 16^s,63$ à la température de $8^\circ,1$.

J'ai réuni dans le Tableau suivant les valeurs du coefficient de frottement intérieur η par rapport à celui de l'eau pris pour unité. Les nombres de la colonne Θ sont déduits des courbes ou des formules (p. 370) représentant les durées d'écoulement de 30^{cc} de liquide sous la pression de 1500^{mm} à travers le tube II, pour les glucoses à différentes températures. Si donc on pose, comme précédemment,

$$\theta_2 \ldots = \Theta,$$

et que l'on prenne $\varepsilon = 1$, on aura, d'après (14),

$$\eta = \Theta \frac{\theta_1}{\theta'_1 \tau},$$

expression dans laquelle $\frac{\theta_1}{\theta'_1 \tau} = 0,92714$.

Les nombres de la deuxième colonne sont les températures auxquelles j'ai fait les expériences dont il va être question dans les Chapitres suivants, et pour lesquelles, par conséquent, il était nécessaire de connaître la valeur du coefficient de frottement intérieur.

Viscosité par rapport à l'eau distillée à 8°,1 des liquides employés dans les expériences des Chapitres suivants.

Liquides.	Température.	Nombre de secondes. Tube II Θ.	Viscosité $\Theta \frac{\theta_1}{\theta'_1 \tau} = \eta$.
	o	s	
Eau distillée	8,1	»	1
Glucose n° 2..........	23,6	610,77	566
» »..........	23,3	626,2	580,5
» 1..........	14,7	686,0	636
» »..........	14,45	702	650,8
» »..........	12,1	844	782,5

Liquides.	Température.	Nombre de secondes. Tube II Θ.	Viscosité $\Theta \frac{\theta_1}{\theta'_1 \tau} = \eta$.
Glucose n° 1..........	11°,85	870^s	806,6
» 3..........	22	976,05	905
» 2..........	18	1000,7	928
» 4..........	23,6	1166,7	1081,7
» »..........	23,2	1209	1121
» »..........	16,6	2336	2166
» »..........	14,15	3018	2798
» »..........	13,65	3174	2943
» »..........	14,3	2968	2752
» »..........	11,7	4119	3819
» 8..........	23,7	7771	7205
» »..........	23,2	8229	7630
» »..........	21,8	9713	9006
» 5..........	14,71	10341	9587
» »..........	14,53	10559	9790
» 6..........	16,3	11400	10570
» »..........	15,6	12110	11230
» 7..........	18,2	14236	13199
» »..........	18,1	14437	13385
» »..........	17,7	15270	14158
» »..........	16,0	19420	18010
» »..........	15,2	21765	20180
» »..........	14,3	24630	22834
» »..........	14,1	25300	23456

(*A suivre.*)

SUR LES TENSIONS DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS FAITES DANS L'ÉTHER;

PAR M. F.-M. RAOULT,

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Grenoble.

J'ai trouvé, il y a déjà longtemps (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 22 juillet 1878), qu'il existe

une relation étroite entre les diminutions des tensions de vapeur des dissolutions aqueuses, les abaissements de leurs points de congélation et les poids moléculaires des corps dissous. Cette observation a été le point de départ de mes recherches sur le point de congélation des dissolutions (*Comptes rendus*, t. XCIV à CI) et c'est encore elle qui, aujourd'hui, me conduit à entreprendre un travail semblable sur les tensions de leurs vapeurs.

Je me suis d'abord occupé des dissolutions faites dans l'éther, parce qu'elles se prêtent aisément à ce genre d'études. Pour simplifier la question, je ne considérerai ici que le cas où la tension de vapeur des substances dissoutes est très faible et négligeable par rapport à celle de l'éther. Dans un travail ultérieur, j'examinerai le cas plus général où les substances dissoutes ont elles-mêmes une tension de vapeur considérable.

J'ai déterminé les tensions de vapeur de ces sortes de dissolutions par la méthode de Dalton. Je mesure au cathétomètre les hauteurs du mercure soulevé dans des tubes barométriques dont l'un ne contient que du mercure et dont les autres renferment, en outre, une petite quantité, soit d'éther pur, soit d'éther tenant en dissolution diverses substances à peu près fixes. Avant de procéder aux mesures, j'agite toutes les dissolutions, j'en mouille bien les parois, et c'est seulement dix minutes après que je procède aux mesures, la température restant constante. Dans le calcul des résultats, j'ai soin d'ajouter à la pression du mercure dans chaque tube celle qui provient de la petite colonne d'éther ou de dissolution éthérée, qui lui est superposée. J'ai même la précaution de corriger le titre des dissolutions de la petite quantité d'éther séparée sous forme de vapeur.

Les quantités sur lesquelles portent toutes les comparaisons et qu'il s'agit de déterminer sont : la tension de vapeur f de l'éther pur et la tension de vapeur f' de

l'éther tenant une substance en dissolution, la température restant la même. Pour déterminer ces quantités aussi exactement que possible, j'opère comme il suit.

Préparation de l'éther. — On prend de l'éther du commerce qualifié pur, et, après l'avoir lavé à l'eau, on l'agite à plusieurs reprises avec une dissolution aqueuse concentrée de potasse. On le fait digérer sur du chlorure de calcium et on distille dans un appareil à huit boules de Le Bel et Henninger. La partie qui distille à température constante est abandonnée au contact de menus fragments de sodium, pendant quarante-huit heures, dans un ballon muni d'un rectificateur à huit boules; après quoi elle est distillée une seconde fois. La presque totalité distille à 34°,70, sous la pression 760^{mm}. Regnault avait donné, pour le point d'ébullition de l'éther, 34°,97.

Regnault dit qu'il a eu beaucoup de peine à obtenir un éther toujours parfaitement identique. Il a vu ce corps s'altérer par une ébullition prolongée sous de faibles pressions; il l'a même vu s'altérer, à la température ordinaire, dans un ballon fermé à la lampe et privé d'air. L'altération ne se manifestait, d'ailleurs, que par un changement dans la tension de la vapeur (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI, année 1862). Peut-être cette altération résulte-t-elle de ce que l'éther de Regnault, qui n'avait pas été distillé sur du sodium, renfermait des traces d'eau ou de peroxyde d'éthyle. Lieben (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CLXV) n'a pu constater aucune trace d'alcool, même après un an, dans l'éther distillé sur le sodium et conservé en vase clos. De mon côté, j'ai trouvé que de l'éther pur, conservé pendant cinq mois dans un tube barométrique à la température ordinaire, possédait à 15° exactement la même tension de vapeur qu'au commencement. Il n'en est pas moins certain que l'éther, même très pur, subit dans les flacons où on le conserve, et où l'air pénètre toujours un peu,

une altération plus ou moins rapide qui diminue sa tension de vapeur et lui donne la propriété de salir le mercure. Il est donc nécessaire de l'employer immédiatement après sa distillation sur le sodium. C'est toujours ce que j'ai fait. Je ne considère cependant pas l'éther que j'ai employé comme absolument pur ; il renfermait, en effet, une petite quantité d'un gaz qui m'a paru être un hydrocarbure, et dont je n'ai jamais réussi à le débarrasser complètement. Cette circonstance m'a obligé à employer des tubes très longs, comme on le verra plus loin.

Préparation des dissolutions. — Les substances que j'ai dissoutes dans l'éther ont été choisies parmi celles dont le point d'ébullition est supérieur à 160° et leur tension de vapeur, à la température ordinaire, était à peine de 6^{mm} de mercure. Leur maniement est donc facile. Pour en faire des dissolutions d'un titre connu, on en pèse une certaine quantité dans des flacons de 20^{cc} de capacité, munis de bons bouchons de liège. On verse ensuite, dans chacun de ces flacons, une quantité suffisante d'éther, on bouche et on pèse de nouveau ; l'augmentation de poids représente le poids de l'éther. Pour la préparation des dissolutions étendues, c'est-à-dire renfermant seulement une petite quantité de substance fixe, on pèse celle-ci dans des ampoules, que l'on brise ensuite par l'agitation, dans des flacons contenant des quantités relativement considérables et connues d'éther.

Choix des tubes barométriques. — Les tubes que j'emploie sont en verre blanc et ont environ 1^{cm} de diamètre intérieur. L'effet capillaire n'y est pas nul, mais on s'efforce de le rendre constant dans toute leur longueur, en les choisissant aussi cylindriques que possible. Cela n'empêchera pas d'en déterminer la valeur exacte et d'en corriger les résultats, comme on le verra ci-après.

Après avoir nettoyé et séché l'intérieur des tubes, on les étire à 90^{cm} de l'extrémité, en une longue pointe que

l'on recourbe vers son milieu en forme de crochet. On pousse, jusqu'au sommet de chacun d'eux, un anneau elliptique en fil de platine un peu fort, qui s'y maintient en vertu de son élasticité, et qui servira à agiter le liquide intérieur.

Emplissage des tubes. — Pour emplir un de ces tubes, on l'enfonce dans une cuve profonde contenant du mercure, en tenant en haut l'extrémité étirée. Lorsqu'il est presque entièrement enfoncé dans le mercure, on engage la partie descendante de la pointe recourbée, qui le termine, dans un petit flacon contenant la dissolution éthérée qu'on y veut faire pénétrer. On soulève ensemble le tube et le flacon avec précaution et la dissolution ne tarde pas à passer dans le tube par aspiration. Quand ce liquide a atteint une hauteur de 3^{cm} environ, dans la partie cylindrique du tube, on retire le flacon et, sans soulever le tube davantage, on referme la pointe à la lampe à quelques millimètres de distance du liquide éthéré. Il faut maintenant expulser les gaz adhérents aux parois ou dissous dans le liquide, sans perdre aucune trace d'éther par évaporation.

Pour cela, on soulève le tube barométrique de manière à en faire sortir la plus grande partie de la cuve profonde et on n'en laisse, sous le mercure de la cuve, qu'une longueur de 1^{cm} à 2^{cm}. Au moyen de deux fers chauds qu'on applique contre le tube, au niveau de la dissolution, on fait bouillir celle-ci assez vivement et assez longtemps pour que le mercure y descende jusqu'au bas. On cesse alors de chauffer et on enfonce de nouveau le tube dans la cuve profonde. Lorsque le mercure intérieur est sur le même plan que le mercure extérieur, on coupe avec des ciseaux l'extrémité de la pointe effilée, puis on continue à enfoncer lentement le tube dans la cuve. Le liquide éthéré pénètre dans la partie capillaire et, lorsqu'il n'est plus qu'à quelques millimètres de l'extrémité, on ferme

celle-ci d'un trait de chalumeau. On recommence la même opération une seconde fois, puis une troisième fois, et il ne reste plus alors dans le tube qu'une trace de gaz qui, sous la pression atmosphérique, n'occupe généralement pas plus de 3^{mmc} à 4^{mmc}. L'influence exercée sur

Fig. 1.



les hauteurs mercurielles par cette petite quantité de gaz est rendue négligeable dans mes expériences. Pour terminer, je transporte le tube, ainsi préparé, sur une cuve à mercure spéciale, large et peu profonde, où on pourra l'observer.

Disposition pour agiter le contenu des tubes. — Dans les tubes barométriques ainsi préparés, les dissolutions éthérées et l'éther lui-même, s'il n'est pas absolument pur, tendent constamment à perdre leur homogénéité par suite des changements qui surviennent dans la température et la pression atmosphérique. Si le volume de la vapeur diminue sous l'influence de ces variations, il se condense dans chaque tube une certaine quantité de vapeur d'éther, et il en résulte une dilution des parties super-

ficielles des couches liquides en contact avec la vapeur. Un effet contraire se produit si le volume de la vapeur augmente. Si donc on n'y prend pas garde, les tensions de vapeur observées se rapportent à des dissolutions dont le degré de concentration est incertain et s'éloigne plus ou moins de celui des liqueurs primitives. Pour éviter cette cause d'erreur, non signalée jusqu'à présent, j'ai toujours eu soin d'agiter les liquides quelques minutes avant d'en déterminer la tension de vapeur. Dans le principe, je saisissais successivement chaque tube avec une pince en bois et je l'inclinais assez fortement pour que l'éther en vînt heurter le sommet ; je le redressais ensuite et je recommençais ainsi plusieurs fois. Aujourd'hui, j'ai recours à la disposition suivante, qui permet d'arriver au même résultat plus rapidement et plus commodément.

La cuve à mercure, sur laquelle reposent les tubes barométriques, est en fonte de fer, large et peu profonde et bien solidement assise sur une colonne en maçonnerie. Son bord supérieur porte un écrou dans lequel une vis, longue de 10^{cm}, est maintenue verticalement, sa pointe inférieure affleurant la surface du mercure. Les tubes barométriques, généralement au nombre de six, reposent debout sur une tablette étroite noyée dans le mercure de la cuve et qui forme la partie inférieure d'un cadre en fer sur lequel ils sont assujettis par des fils de fer. Le cadre peut basculer, avec tous les tubes qu'il porte, en tournant autour de sa base comme charnière, sans que l'ouverture des tubes sorte du bain de mercure. On peut donc, en inclinant le cadre et en le redressant plusieurs fois de suite, agiter simultanément les dissolutions contenues dans tous les tubes qu'il supporte, et en mouiller les parois jusqu'au sommet. Les petites boucles en fil de platine, qui sont logées dans le haut des tubes, facilitent beaucoup cette agitation. Les tubes ayant été remis dans la position verticale, on les laisse en repos pendant dix

minutes environ, après quoi on procède à la mesure des hauteurs.

La nécessité de l'agitation peut être aisément démontrée par expérience. Deux tubes contenant l'un de l'éther pur, l'autre une dissolution éthérée, ayant été abandonnés au repos pendant un jour ou deux, l'un à côté de l'autre, on mesure la différence des hauteurs mercurielles. On agite alors, et quinze minutes après l'agitation on trouve presque toujours pour cette différence une valeur notablement plus grande qu'avant l'agitation, lors même que la température est restée absolument la même. L'accroissement de la différence est parfois de $\frac{1}{20}$.

D'autre part, j'ai maintes fois constaté que la différence de tension de vapeur, dans deux tubes déterminés, se retrouve exactement la même à la même température, pourvu qu'on la mesure après l'agitation et comme il vient d'être dit.

Réglage de la température. — On opère toujours à la température du laboratoire, mais des dispositions sont prises pour que celle-ci puisse varier entre certaines limites, ou rester presque complètement stationnaire. Le laboratoire est petit, situé au nord et ne reçoit jamais le soleil. Il est chauffé au moyen d'un poêle à gaz, muni d'un régulateur de température dont le réservoir renferme 50^{lit} d'air. L'air du laboratoire est constamment agité par le battant de la porte d'une armoire, fonctionnant comme un éventail. Des thermomètres, placés à droite et à gauche, en haut et en bas de la batterie des tubes barométriques, indiquent constamment la même température et celle-ci reste souvent constante pendant des heures entières, à $\frac{1}{10}$ de degré près.

Mesure des hauteurs mercurielles. — Les hauteurs du mercure soulevé dans les différents tubes sont mesurées au moyen d'un excellent cathétomètre, de $1^{\text{m}},50$ de course, donnant le cinquantième de millimètre. Cet in-

strument est solidement établi sur une colonne en maçonnerie recouverte d'une plaque de fonte. Les tubes à observer sont placés entre le cathétomètre et une porte vitrée bien éclairée ; de sorte que les sommets des colonnes mercurielles s'y profilent nettement en noir sur fond clair. Le sommet de la vis en contact avec le mercure de la cuve est tout aussi facile à voir et l'on peut, sans difficulté, déterminer la distance verticale entre la pointe supérieure de cette vis et le niveau du mercure dans chaque tube. Un baromètre normal, placé dans la même pièce, donne la pression atmosphérique.

Mode d'observation. — On choisit, pour l'observation, un moment où la température et la pression atmosphérique sont aussi constantes que possible. On agite les tubes contenant les dissolutions et, dix minutes après, on commence les observations. La température n'étant jamais rigoureusement constante, les niveaux ne sont jamais absolument stationnaires. Pour arriver, malgré tout, à des résultats d'une grande précision, on a recours à la méthode des observations alternées. On observe alternativement, et de minute en minute, deux tubes dont l'un renferme l'éther pur et l'autre une dissolution éthérée, jusqu'à ce que les hauteurs relevées dans deux observations successives ne diffèrent pas de plus de $0^{mm},2$. Si les hauteurs trouvées dans trois observations consécutives sur chaque tube sont en progression arithmétique, on considère les observations comme bonnes et on en prend la moyenne. Une seule observation, faite à la fin, donne la hauteur du mercure soulevé dans le tube contenant l'éther pur. Une autre donne la hauteur barométrique.

Ces quantités étant déterminées, il ne manque plus, pour calculer les tensions de vapeur f et f' de l'éther pur et de la dissolution considérée, qu'à connaître les dépressions du mercure dues à l'action capillaire et au poids du liquide superposé.

Correction de la dépression du mercure due au liquide superposé et à la capillarité. — Après avoir fait sur un tube toutes les observations voulues, on le transporte sur une cuve profonde, dont les parois supérieures sont en verre. On l'y enfonce aux $\frac{9}{10}$; on l'y fixe au moyen d'un support à pince, enfin on coupe l'extrémité effilée de la pointe. L'air rentre dans le tube et le mercure y descend au-dessous du niveau dans la cuvette ; on verse alors avec précaution, sur le mercure de la cuvette, assez d'eau pour que le sommet de la colonne de mercure dans le tube se place exactement sur le plan du mercure dans la cuvette. La hauteur de l'eau ajoutée mesure alors la somme des pressions dues au poids du liquide superposé au mercure et à la capillarité ; il est aisé de l'évaluer en colonne de mercure.

Soient :

H la hauteur barométrique ;

h la hauteur du mercure dans le tube contenant l'éther pur, et a la colonne mercurielle équivalente au poids du liquide superposé et à la capillarité ;

h' et a' les quantités correspondantes relatives au tube contenant la dissolution éthérée ;

δ la différence des hauteurs mercurielles soulevées dans les deux tubes, de sorte que l'on a

$$\delta = h' - h;$$

toutes ces hauteurs étant réduites à zéro.

On a, pour la tension de vapeur f de l'éther pur,

$$f = H - h - a$$

et, pour la tension de vapeur f' de la dissolution éthérée considérée,

$$f' = H - h - \delta - a'.$$

Erreur produite par le résidu gazeux. — J'ai dit que

l'éther, purifié comme il a été indiqué, renferme en dissolution une petite quantité de gaz dont il est fort difficile de le débarrasser complètement. Pour éliminer, autant que possible, l'influence que cette trace de gaz exerce sur les hauteurs mercurielles, je n'ai rien trouvé de mieux que d'offrir un grand volume à la vapeur formée. C'est pour cette raison que j'emploie des tubes très longs, dans lesquels la vapeur formée occupe toujours un volume de 20^{cc} au moins. Même dans ces conditions, l'influence du résidu gazeux n'est pas nulle. Si, par exemple, ce résidu occupe un volume de 5^{mmc} sous la pression atmosphérique, il exercera dans un volume de 20^{cc} une pression de $0^{mm},19$; et il en résultera une erreur de près de $\frac{2}{10}$ de millimètre dans la mesure de la tension de vapeur, ce qui est encore quelque chose. Toutefois, comme tous les tubes sont préparés de la même manière et qu'ils renferment des quantités à peu près égales du même éther, le volume du résidu gazeux y est partout à peu près le même. L'influence que ce résidu exerce sur les hauteurs mercurielles disparaît donc, en grande partie, dans les différences ou même dans les rapports.

Erreur due à la concentration des dissolutions par suite de la formation de la vapeur. — Le poids de l'éther qui se sépare de la dissolution à l'état de vapeur, pour saturer l'espace vide relativement considérable qui lui est offert, est souvent assez grand pour en altérer sensiblement le degré de concentration ; mais il est possible de le calculer avec une exactitude suffisante et de connaître, malgré tout, le véritable titre de la dissolution en contact avec la vapeur.

Si l'on représente par n et n' les poids de substance fixe dissous dans 100^{gr} d'éther, avant et après la production de la vapeur, on a

$$\frac{n}{n'} = 1 - \frac{l d f'(100 + n)1,3}{l' d'(1 + \alpha t)76\,000\,000},$$

formule dans laquelle

l est la longueur en centimètres occupée dans le tube par la vapeur de l'éther ;
l' la longueur occupée par la dissolution ;
d la densité de vapeur de l'éther par rapport à l'air

$$(d = 2,57);$$

d' la densité de la dissolution ;
f' la force élastique de la vapeur de la dissolution ;
t la température ;
$\alpha = 0,00367$.

Dans les calculs exacts, n' doit être substitué à n ; mais si la température n'est pas élevée et si les dissolutions sont étendues, la correction se réduit à peu de chose.

Si, par exemple, on a approximativement

$$n = 15, \quad l = 30, \quad f' = 300, \quad t = 16°, \quad l' = 3, \quad d' = 0,80,$$

il vient

$$n' = 1,01 \times n,$$

c'est-à-dire que, dans ce cas, la formation de la vapeur a pour effet d'accroître la concentration de $\frac{1}{100}$ environ. La correction serait plus considérable si la température était plus élevée et la dissolution plus concentrée.

J'estime que, toutes corrections faites, les tensions de vapeur f et f' de l'éther et de la dissolution éthérée peuvent être obtenues avec une approximation de $\frac{2}{10}$ de millimètre.

Influence du degré de concentration sur la tension de vapeur des dissolutions faites dans l'éther.

J'aurais voulu, pour plus de simplicité, pouvoir expérimenter sur des dissolutions obtenues en mêlant à l'éther des substances absolument fixes. Malheureusement, pres-

que toutes les substances solubles en toute proportion dans l'éther ont une tension de vapeur sensible à la température ordinaire et, faute de mieux, j'ai choisi pour mes expériences celles dont la tension de vapeur est la plus faible.

Ces substances sont :

	Point d'ébullition.
Essence de térébenthine	160°
La nitrobenzine	205
L'aniline	182
Le salicylate de méthyle	222
Le benzoate d'éthyle	213

A une même température, les tensions de vapeur des quatre dernières substances sont inférieures à celle de l'essence de térébenthine, qui est connue d'après les expériences de Regnault et qui, au voisinage de 15°, n'atteint pas la quatre-vingt-dixième partie de celle de l'éther. Elles sont d'ailleurs, ainsi que je le montrerai plus loin, considérablement diminuées dans les dissolutions éthérées, et elles n'empêchent pas la manifestation des lois générales qui régissent le phénomène.

Dans les Tableaux suivants :

La première colonne indique le poids Q de substance dissoute dans 100gr de mélange. Cette quantité est égale à $\frac{100p'}{p+p'}$, expression dans laquelle p' est le poids de substance mêlée avec un poids p d'éther.

La deuxième colonne indique le nombre N de molécules de substance existant dans 100mol de mélange. Cette quantité est égale à $\frac{7400 \times p'}{p' \times 74 + pm}$, expression dans laquelle 74 est le poids moléculaire de l'éther et m celui du corps dissous.

La troisième colonne indique la valeur expérimentale du rapport $\frac{f'}{f}$, entre la tension de vapeur f' de la dissolu-

tion et la tension f de l'éther pur, à la même température. Ce rapport a été multiplié par 100.

La quatrième colonne donne les valeurs de $\frac{f'}{f} \times 100$, calculées au moyen de la formule

$$\frac{f'}{f} = 1 - K \times \frac{74 \times p'}{74 \times p' + pm},$$

dans laquelle le coefficient K varie avec la nature de la substance dissoute dans l'éther.

Mélanges d'essence de térébenthine et d'éther.

$C^{10}H^{16} = 136.$

Température des expériences...... 16°,2
Tension de vapeur de l'essence à la température des expériences..... 4^{mm}
Tension de vapeur de l'éther pur à la même température........... 377^{mm}

Poids d'essence dans 100^{gr} de mélange Q.	Nombre de molécules d'essence dans 100^{mol} du mélange N.	Rapport entre la tension de vapeur du mélange et celle de l'éther pur, multiplié par 100, ou $\frac{f'}{f} \times 100$, observé.	calculé.
(1).	(2).	(3).	(4).
10,2	5,9	94,0	94,7
20,2	12,1	88,1	89,1
35,9	23,4	78,1	78,9
50,3	35,5	67,6	68,0
62,8	47,9	56,2	56,9
76,9	64,5	42,1	42,0

Les valeurs de $\frac{f'}{f} \times 100$, qui figurent dans la dernière colonne, ont été calculées au moyen de la formule

$$\frac{f'}{f} \times 100 = 100 - 0,90 \times N.$$

C'est l'équation d'une ligne droite ayant $\frac{f'}{f} \times 100$ pour ordonnées et pour abscisses N, c'est-à-dire le nombre de

molécules de substance contenues dans 100^{mol} du mélange.

L'accord entre les résultats observés et calculés est aussi satisfaisant qu'on peut le désirer.

Observation. — L'essence de térébenthine distillée depuis quelque temps salit beaucoup le mercure. Pour l'avoir dans un état convenable, je verse dans le flacon qui la renferme une certaine quantité de mercure, et, après l'avoir bien bouché, j'expose ce flacon au soleil et j'agite de temps en temps. Après une huitaine de jours, je distille sur du magnésium dans un rectificateur à deux boules et j'emploie le produit qui passe à 159°, aussitôt qu'il a été obtenu.

Mélanges de nitrobenzine et d'éther.

$C^6H^5AzO^2 = 123.$

Température de l'expérience : 16°.

Tension de vapeur de la nitrobenzine à la température de l'expérience : 2^{mm}.

Tension de l'éther pur à la même température : 374^{mm}.

La nitrobenzine, préparée avec de la benzine pure, a été purifiée d'abord par distillation. Peu de jours avant son emploi, elle a été de nouveau purifiée par plusieurs cristallisations. Elle était presque incolore.

Poids de nitrobenzine dans 100^{gr} de mélange Q.	Nombre de molécules de nitrobenzine dans 100^{mol} du mélange N.	Rapport entre la tension de vapeur du mélange et celle de l'éther pur, multiplié par 100, ou $\frac{f'}{f} \times 100$, observé.	calculé.
(1)	(2)	(3)	(4)
9,6	6,0	94,5	95,6
26,7	17,9	85,8	86,8
47,2	35,5	74,4	73,7
65,4	53,2	62,0	60,6
80,9	75,9	44,4	43,8
88,5	84,0	35,5	37,8

Les valeurs calculées de $\frac{f'}{f} \times 100$, qui figurent dans la quatrième colonne de ce tableau, ont été obtenues au moyen de la formule

$$\frac{f'}{f} \times 100 = 100 - 0,74 \times N;$$

elles se rapprochent évidemment beaucoup de celles que fournit l'observation.

Mélanges d'aniline et d'éther.

$C^6H^7Az = 93$.

Température des expériences : 15°,3.
Tension de vapeur de l'aniline à cette température : 3^{mm}.
Tension de vapeur de l'éther à cette température : 364^{mm}.

L'aniline a été préparée avec de la nitrobenzine pure et purifiée par distillation. Elle était incolore.

Poids d'aniline dans 100^{gr} de mélange Q.	Nombre de molécules d'aniline dans 100^{mol} de mélange N.	Rapport entre la tension de vapeur du mélange et celle de l'éther pur, multiplié par 100, ou $\frac{f'}{f} \times 100$, observé.	calculé.
(1)	(2)	(3)	(4)
4,8	3,85	96,0	96,6
9,5	7,7	91,9	93,1
18,1	14,8	84,5	86,7
24,5	20,5	80,3	81,6
55,3	49,6	57,6	55,4
73,4	68,7	40,4	38,2

Les valeurs calculées de $\frac{f'}{f} \times 100$, qui figurent dans la quatrième colonne, ont été obtenues au moyen de la formule

$$\frac{f'}{f} \times 100 = 100 - 0,90 \times N;$$

elles s'accordent assez bien avec les résultats fournis par l'observation.

Mélanges de salicylate de méthyle et d'éther.

$C^8H^8O^3 = 152$.

Température des expériences : 14°,1.

Tension de vapeur du salicylate de méthyle à cette température : 2mm.

Tension de vapeur de l'éther, à la même température : 346mm.

Poids de salicylate dans 100gr de mélange Q.	Nombre de molécules de salicylate dans 100mol du mélange N.	Rapport entre la tension de vapeur du mélange et celle de l'éther pur, multiplié par 100, ou $\frac{f'}{f} \times 100$, observé.	calculé.
(1)	(2)	(3)	(4)
2,256	1,1	99,6	99,1
4,20	2,1	99,3	98,3
9,4	4,8	96,0	96,1
17,3	9,2	91,4	92,5
26,8	15,1	87,0	87,6
38,6	23,2	81,1	81,0
66,4	49,0	60,0	59,8
87,3	77,0	36,1	36,9
91,4	85,0	29,2	30,3

Les valeurs calculées de $\frac{f'}{f} \times 100$, qu'on voit dans la quatrième colonne, ont été obtenues au moyen de la formule

$$\frac{f'}{f} \times 100 = 100 - 0,82 \times N.$$

L'accord qu'elles présentent avec les résultats observés est tout à fait remarquable.

Mélanges de benzoate d'éthyle et d'éther.

$C^9H^{10}O^2 = 150$.

Température des expériences : 11°,7.

Tension de vapeur du benzoate d'éthyle à cette température : 3mm.

Tension de vapeur de l'éther pur à la même température : 313mm.

Le benzoate d'éthyle a été purifié par la méthode ordinaire. La presque totalité passait à la distillation à 213°.

Poids de benzoate d'éthyle dans 100gr de mélange Q.	Nombre de molécules de benzoate d'éthyle dans 100mol de mélange N.	Rapport entre la tension de vapeur du mélange et celle de l'éther pur, multiplié par 100, ou $\frac{f'}{f} \times 100$, observé.	calculé.
(1)	(2)	(3)	(4)
9,4	4,9	94,9	95,6
17,7	9,6	90,9	91,4
43,0	27,1	75,2	75,6
69,6	53,0	52,9	52,3
86,2	75,5	30,0	32,1
97,1	94,4	12,4	15,0

Les valeurs calculées de $\frac{f'}{f} \times 100$, qui figurent dans la dernière colonne, ont été obtenues à l'aide de la formule

$$\frac{f'}{f} \times 100 = 100 - 0,90 \times N;$$

et, encore ici, elles présentent avec les valeurs trouvées par expérience un accord satisfaisant.

Résultats généraux. — On voit que, pour les divers mélanges étudiés, les résultats observés, considérés dans leur ensemble, s'accordent assez bien avec les résultats calculés au moyen de la formule

$$(1) \qquad \frac{f'}{f} \times 100 = 100 - KN,$$

dans laquelle N est le nombre de molécules de substance fixe existant dans 100^{mol} du mélange, et K un coefficient qui ne dépend que de la nature de la substance mélangée à l'éther.

Il est à remarquer que le coefficient K varie généralement peu avec la nature de la substance dissoute et qu'il est, le plus souvent, fort voisin de l'unité. On a, en effet, pour

L'essence de térébenthine dans l'éther		......	$K = 0,90$
L'aniline	»	......	$K = 0,90$
Le benzoate d'éthyle	»	......	$K = 0,90$
Le salicylate de méthyle	»	......	$K = 0,82$
La nitrobenzine	»	......	$K = 0,70$

J'ai fait des expériences semblables sur des mélanges de *sulfure de carbone* et de diverses substances également peu volatiles. Ces expériences, dont je rendrai compte ultérieurement, prouvent que le rapport $\frac{f'}{f}$ y varie avec la concentration suivant les mêmes lois que dans les dissolutions éthérées; et que, dans la formule (1) qui les résume, le coefficient K est également un peu plus faible que l'unité. Cette formule doit donc, jusqu'à preuve contraire, être considérée comme applicable au calcul des tensions de vapeur de tous les liquides volatils employés comme dissolvants.

Nous allons en profiter pour rechercher jusqu'à quel point les résultats précédents sont modifiés par la tension de vapeur des substances mélangées à l'éther.

Influence de la tension de vapeur des corps mêlés à l'éther. — Soient :

φ la tension de vapeur que possède la substance dissoute considérée à l'état de pureté;

φ' la tension de vapeur que possède la même substance lorsqu'elle est mélangée à l'éther;

N′ le nombre des molécules d'éther dans 100^{mol} du mélange.

La tension de vapeur f' d'une dissolution éthérée étant la somme des tensions partielles de l'éther et de la substance dissoute, la tension partielle de la vapeur d'éther dans le mélange est $f' - \varphi$. Or, d'après la formule (1), qui trouve ici une application légitime,

$$\varphi' = \varphi\left(1 - \frac{KN'}{100}\right). \tag{2}$$

Il en résulte

$$f' - \varphi' = f' - \varphi\left(1 - \frac{KN'}{100}\right),$$

ou, en divisant par f, tension de l'éther pur,

$$\frac{f' - \varphi'}{f} = \frac{f'}{f} - \frac{\varphi}{f}\left(1 - \frac{KN'}{100}\right). \tag{3}$$

La valeur exacte du rapport $\frac{f' - \varphi'}{f}$, qui existe entre les tensions de vapeur de l'éther à l'état mélangé et à l'état pur, s'obtient donc en retranchant le terme $\frac{\varphi}{f}\left(1 - \frac{KN'}{100}\right)$ du rapport brut $\frac{f'}{f}$.

Or, dans toutes les expériences qui précèdent, le rapport $\frac{\varphi}{f}$, entre la tension du corps dissous et celle de l'éther, considérés tous deux à l'état de pureté, est inférieur à $\frac{1}{90}$. Le terme correctif $\frac{\varphi}{f}\left(1 - \frac{KN'}{100}\right)$ est donc lui-même toujours inférieur à $\frac{1}{90}$, et il devient moindre que $\frac{1}{180}$ pour des valeurs de N′ plus grandes que 50. Il est, par conséquent, toujours négligeable en comparaison des erreurs expérimentales. L'influence de la tension de vapeur des corps mêlés à l'éther est donc trop faible pour qu'il y ait lieu d'en corriger les résultats obtenus.

Causes d'erreur dans les dissolutions concentrées. — Entre les résultats observés et les résultats calculés par la formule (1) il y a quelques écarts, et ceux-ci se montrent surtout avec les dissolutions très concentrées ou très étendues.

En ce qui concerne les dissolutions excessivement concentrées et dans lesquelles N dépasse 70, c'est-à-dire dans lesquelles il y a plus de 70^{mol} de substance fixe pour 100^{mol} de mélange, les écarts ne sont peut-être dus qu'à des erreurs d'expérience. Les déterminations deviennent alors, en effet, très difficiles. Dans de tels mélanges, la proportion d'éther est très faible, et, pour peu qu'il s'en perde par évaporation pendant le transvasement, ce qui est inévitable, les liqueurs se concentrent et leur tension de vapeur devient trop faible. D'autre part, il se peut que les couches liquides en contact avec la vapeur, dans les tubes barométriques, soient, malgré l'agitation, plus concentrées que les couches profondes ; et, dans ce cas encore, leur tension de vapeur serait trop faible.

Lois relatives aux dissolutions étendues. — Pour les dissolutions étendues, et dans lesquelles N est inférieur à 15, les écarts disparaissent en grande partie si, dans la formule (1), on fait $K = 1$. Dans ce cas, en effet, les résultats de l'expérience se confondent presque toujours, à $\frac{1}{200}$ près, avec ceux que donne la formule

$$\frac{f'}{f} \times 100 = 100 - N. \tag{4}$$

Pour mettre en évidence ce fait important, je présente dans les Tableaux ci-après les résultats calculés au moyen de cette formule (4) à côté des résultats observés avec diverses dissolutions étendues, pour lesquelles on a $N < 15$.

Substance dissoute dans l'éther.	Concentration moléculaire N.	$\frac{f'}{f} \times 100$ calculé.	$\frac{f'}{f} \times 100$ observé.	Écart.
Essence de térébenthine	5,9	94,1	94,0	$\frac{1}{940}$
	12,1	87,9	88,1	$\frac{2}{881}$
Nitrobenzine	6,0	94,0	94,5	$\frac{5}{945}$
Aniline	3,85	96,2	96,0	$\frac{2}{960}$
	7,7	92,3	92,3	0
Salicylate de méthyle	1,1	98,9	99,6	$\frac{7}{996}$
	2,1	97,9	99,3	$\frac{14}{993}$
	4,8	95,2	96,0	$\frac{8}{960}$
	9,2	90,8	91,4	$\frac{6}{914}$
Benzoate d'éthyle	4,9	95,1	94,9	$\frac{2}{949}$
	9,6	90,4	90,9	$\frac{5}{909}$

On voit que l'écart entre les résultats observés et calculés n'excède presque jamais $\frac{1}{200}$ en valeur relative. Il n'y a d'exception que pour les dissolutions excessivement diluées, c'est-à-dire dans lesquelles N est inférieur à 2, qui semblent suivre une loi plus compliquée. Mais il ne me paraît guère possible de rien affirmer à cet égard, les déterminations de ce genre devenant de plus en plus difficiles et incertaines à mesure que la dilution devient plus grande.

La formule (4) est donc, autant qu'on peut le désirer, d'accord avec l'expérience, tant que les valeurs de N restent comprises entre 2 et 15.

Comparaison avec la loi de Wullner. — Divers physiciens, et particulièrement von Babo et Wullner, ont établi que, pour quelques dissolutions de sels dans l'eau, la diminution relative de tension $\frac{f-f'}{f}$ est sensiblement proportionnelle au poids de sel dissous dans un poids d'eau constant ; ce qui peut s'exprimer par la relation

$$(5) \qquad \frac{f'}{f} \times 100 = 100 - \mathrm{KN} \times \frac{100}{100 - \mathrm{N}},$$

K étant un coefficient constant pour chaque substance.

Cette expression diffère notablement de la formule (4); mais il faut remarquer que celle-ci convient surtout aux dissolutions éthérées pour lesquelles on a $N > 3$. Souvent, quand $N < 3$, la formule (4), appliquée aux dissolutions aqueuses, donne des résultats trop forts, et alors la formule (5) la remplace avec avantage. En dehors de ce cas spécial, la formule (5) donne, même pour les dissolutions aqueuses, des indications de plus en plus fautives à mesure que N devient plus grand. Elle conduit d'ailleurs à des valeurs négatives pour $\frac{f'}{f}$, dès que $N > \frac{100}{K+1}$, ce qui est absurde.

Ces variations résultent très probablement de ce que l'état du corps dans les dissolutions change avec le degré de concentration; et si quelque chose doit nous étonner, c'est que, malgré tout, on puisse exprimer la tension de vapeur f' des dissolutions éthérées au moyen de deux relations aussi simples : l'une (1) qui donne les valeurs de f' à $\frac{1}{20}$ près au moins, pour toutes les valeurs de N, depuis 0 jusqu'à 70; l'autre (4), qui les donne à $\frac{1}{100}$ près, pour toutes les valeurs de N comprises entre 3 et 15.

Expression particulière de la loi relative aux dissolutions étendues. — La formule (4) relative aux dissolutions étendues prend une forme intéressante quand on y remplace N par $100 - N'$, la quantité N' étant le nombre de molécules d'éther contenues dans 100^{mol} du mélange. Cette formule, en effet, se transforme alors dans la suivante

$$(6) \qquad \frac{f'}{f} \times 100 = N',$$

c'est-à-dire que, *dans les dissolutions éthérées, médiocrement concentrées, la tension partielle de la vapeur d'éther est proportionnelle au nombre N' des molécules d'éther existant dans* 100^{mol} *du mélange et indépendante*

de la nature de la substance dissoute. Je reviendrai sur ce dernier point.

Influence de la température sur la tension de vapeur des dissolutions faites dans l'éther.

Pour étudier l'influence de la température, j'ai abandonné pendant plusieurs mois, sur la même cuve à mercure, quatre tubes barométriques contenant des dissolutions étendues, obtenues en mélant à l'éther diverses substances à point d'ébullition élevé. J'en ai ensuite mesuré la tension de vapeur très soigneusement, toutes les fois que les circonstances ont été favorables. Bien que, dans cet intervalle de temps, la température ait varié de 0 à 22°, j'ai toujours trouvé sennsiblement la même valeur pour le rapport $\frac{f'}{f}$.

Dans les Tableaux suivants, où sont rassemblés plusieurs des résultats obtenus,

t est la température,
f la tension de vapeur de l'éther pur,
f' la tension de vapeur de la dissolution.

Mélange de 16gr,482 *d'essence de térébenthine et de* 100gr *d'éther.*

t.	f.	f'.	$\frac{f'}{f} \times 100$.
1,1°	199,0	188,1	91,5
3,6	224,0	204,7	91,4
18,2	408,5	368,7	91,0
21,8	472,3	430,7	91,2

Mélange de 10gr,442 *d'aniline avec* 100gr *d'éther.*

1,1°	199,5	183,3	91,9
3,6	223,2	204,5	91,6
9,9	289,1	264,0	91,3
21,8	472,9	432,7	91,5

Mélange de $27^{gr},601$ *de sesquichlorure de carbone* C^2Cl^6 *avec* 100^{gr} *d'éther.*

1°,0	197,0	181,3	92,0
3,7	224,2	205,4	91,6
18,8	418,6	280,9	91,0
21,0	457,3	417,8	91,4

Mélange de $12^{gr},744$ *d'acide benzoïque et* 100^{gr} *d'éther.*

3°,8	224,1	209,5	93,5
18,4	412,6	382,0	92,6
21,7	470,2	431,2	91,7

Ces Tableaux montrent que, pour les dissolutions d'essence de térébenthine, d'aniline, de chlorure de carbone, la valeur du rapport $\frac{f'}{f}$ ne varie pas de plus de 0,5 pour 100, quand la température passe de 0 à 21°. Cette variation est très faible et n'excède guère celle qu'on observe souvent dans deux expériences consécutives, faites sur la même dissolution dans les mêmes circonstances. Pour la dissolution d'acide benzoïque, la variation est un peu plus forte, mais cela tient peut-être à ce qu'il s'accomplit, à la longue, une réaction chimique entre les corps mélangés.

Il n'est pas inutile de faire remarquer que l'influence de la tension de vapeur des corps mélangés à l'éther est, encore ici, tout à fait incapable de modifier sensiblement le rapport $\frac{f'}{f}$. La quantité dont elle augmente $\frac{f'}{f}$ est, en effet, comme l'indique la formule (3)

$$(q) \qquad \frac{\varphi}{f}\left(1-\frac{KN'}{100}\right).$$

Or, pour l'essence de térébenthine, qui est le plus volatil d'entre eux, on a

$$\frac{\varphi}{f}=\frac{2}{184} \text{ à } 0^\circ \quad \text{et} \quad \frac{\varphi}{f}=\frac{4,5}{423} \text{ à } 20^\circ;$$

d'autre part, dans toutes ces dissolutions, on a $N' > 90$ et $K = 1$ sensiblement.

Il en résulte que la quantité (q) à soustraire de $\frac{f'}{f}$ est

$$< 0,00108 \text{ à } 0^\circ;$$
$$< 0,00106 \text{ à } 20^\circ;$$

c'est-à-dire qu'elle est complètement négligeable, en comparaison de ce rapport, qui est ici presque égal à l'unité. A plus forte raison en est-il de même pour les autres dissolutions.

En définitive, il résulte des expériences qui précèdent que le rapport $\frac{f'}{f}$ est indépendant de la température entre 0 et 21°.

Influence de la nature du corps dissous sur la tension de vapeur des dissolutions faites dans l'éther.

La tension de vapeur f' d'une dissolution d'un corps fixe dans l'éther, la tension f' de l'éther pur à la même température, et le nombre N de molécules de substance fixe existant dans 100^{mol} de mélange sont, comme on l'a vu plus haut, unis par la relation

$$(1) \qquad \frac{f'}{f} \times 100 = 100 - KN.$$

On peut donner à cette expression la forme suivante

$$(7) \qquad \frac{f-f'}{f} = \frac{KN}{100}.$$

Le rapport $\frac{f-f'}{f}$ étant ce qu'on appelle la *diminution relative de tension de vapeur* de la dissolution considérée, la formule (7) peut se traduire ainsi en langage ordinaire :

Pour toutes les dissolutions éthérées de même nature,

la diminution relative de tension de vapeur est proportionnelle au nombre de molécules de substance fixe dissoutes dans 100^{mol} *de mélange.*

Nous avons vu aussi que, dans le cas où les dissolutions sont peu concentrées et où N est inférieur à 15, le coefficient K est égal à l'unité, et l'on a alors

$$(8) \qquad \frac{f-f'}{fN} = 0{,}01,$$

c'est à dire que, *si l'on divise la diminution relative de tension* $\frac{f-f'}{f}$ *d'une dissolution éthérée étendue par le nombre* N *de molécules de substance fixe existant dans* 100^{mol} *de mélange, on obtient, quelle que soit la nature de cette substance, un quotient égal à* 0,01.

En vue de savoir si cette loi remarquable est générale, j'ai dissous dans l'éther des composés pris dans les divers groupes chimiques et choisis parmi ceux dont les points d'ébullition sont les plus élevés et les poids moléculaires les plus différents, et j'ai mesuré les tensions de vapeur des dissolutions obtenues. Dans tous les cas, j'ai trouvé, ainsi qu'on va le voir, que le rapport $\frac{f-f'}{fN}$ est très voisin de 0,01, comme le veut la formule (8).

Les corps que j'ai employés sont, pour la plupart, bien connus des chimistes, et il serait sans intérêt de dire ici comment ils ont été préparés et purifiés. Je me bornerai donc à donner quelques indications particulières sur les plus rares d'entre eux, qui sont l'azocuminate de méthyle et l'acide cyanique.

L'azocuminate de méthyle $C^{22}H^{26}Az^{2}O^{4} = 382$ a été préparé avec un bel échantillon d'acide azocuminique très pur, obtenu par M. Alexeyeff. On a mis cet acide dans l'alcool méthylique pur et l'on y a fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux. La réaction terminée, on a

évaporé à froid jusqu'à siccité; enfin, on a purifié le produit obtenu par plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique. C'est un beau corps cristallisé, rouge orangé, donnant avec l'éther une solution presque rouge. Son poids moléculaire, établi avec certitude par la méthode cryoscopique, est très élevé, et c'est cette circonstance qui me l'a fait employer.

L'acide cyanique, $CAzOH = 43$, a été préparé en plein air, par un temps très froid, en distillant l'acide cyanurique sec et pur. Après filtration, il a été introduit, à la température -3°, dans une ampoule tarée, où l'on avait préalablement fait le vide; et cette ampoule a été pesée, puis brisée dans un poids connu d'éther fortement refroidi. La dissolution obtenue a été introduite dans un tube barométrique, et l'air et les gaz dissous en ont été soigneusement extraits, toujours à froid. La tension de vapeur de la dissolution a été mesurée une première fois à -1°. A ma grande surprise, la dissolution éthérée contenue dans le tube barométrique ne s'est pas altérée, même après deux jours, à la température $+6^{\circ}$, et j'ai pu faire à cette température plusieurs déterminations qui ont confirmé les résultats de la première.

Quelques substances, particulièrement les substances chlorées, conservent, malgré les purifications les plus soignées, la propriété fort gênante de salir le mercure. Pour la leur enlever, il suffit de les exposer au soleil au contact du mercure, dans des flacons complètement remplis, en agitant de temps en temps. Quelques jours d'exposition suffisent, en général, si la lumière est intense.

Le Tableau suivant résume les résultats qui ont été obtenus, vers 15°, avec des dissolutions renfermant de 4^{mol} à 12^{mol} de substance fixe pour 100^{mol} de mélange. Dans ce Tableau :

La 1re colonne renferme les noms des substances peu volatiles dissoutes dans l'éther ;

La 2e colonne donne la formule chimique et le poids moléculaire M de ces substances;

La 3e colonne indique le nombre N de molécules de substance dissoute dans 100^{mol} de mélange;

La 4e colonne contient les valeurs du rapport $\frac{f-f'}{f}$, c'est-à-dire les diminutions relatives de tension de vapeur;

La 5e colonne donne les valeurs du quotient $\frac{f-f'}{fN}$.

	M.	N.	$\frac{f-f'}{f}$.	$\frac{f-f'}{fN}$.
(1).	(2).	(3).	(4).	(5).
Éthylène perchloré	$C^2Cl^6 = 237$	7,93	0,00288	0,0100
Essence de térébenthine..	$C^{10}H^{16} = 136$	8,95	0,0885	0,0099
Nitrobenzine...........	$C^6H^5AzO^2 = 123$	6,00	0,1424	0,0084
Salicylate de méthyle....	$C^8H^8O^3 = 152$	9,20	0,086	0,0094
Azocuminate de méthyle.	$C^{22}H^{26}Az^2O^4 = 382$	2,91	0,026	0,0089
Benzoate d'éthyle........	$C^9H^{10}O^2 = 150$	9,60	0,091	0,0095
Acide cyanique..........	$CAzOH = 43$	4,52	0,041	0,0091
Acide benzoïque.........	$C^7H^6O^2 = 122$	7,175	0,070	0,0097
Acide trichloracétique ...	$C^2Cl^3O^2H = 163,5$	11,41	0,120	0,0105
Aldéhyde benzoïque.....	$C^7H^6O = 106$	12,98	0,132	0,0102
Alcool caprylique........	$C^8H^{18}O = 130$	6,27	0,070	0,0110
Aniline................	$C^6H^7Az = 93$	7,66	0,081	0,0106
Mercure éthyle..........	$C^4H^{10}Hg = 258$	9,75	0,089	0,0091
Chlorure antimonieux ...	$SbCl^3 = 228,5$	4,27	0,037	0,0087
		Moyenne............		0,0098

J'ai rapporté, à dessein, les résultats relatifs à des dissolutions très inégalement concentrées, et dans lesquelles N a varié de 3 à 13. Malgré cela, les valeurs de $\frac{f-f'}{fN}$ s'écartent relativement peu de la moyenne 0,0098, et cette moyenne est elle-même remarquablement rapprochée du nombre théorique, qui est 0,0100.

Cela suffit pour montrer que la formule (8) exprime, avec autant d'exactitude qu'on peut l'espérer, la loi des

tensions de vapeur des dissolutions éthérées, dans les limites de concentration indiquées.

Autre expression de la loi. — Cette loi peut encore être présentée d'une autre manière.

Si R est le nombre de molécules de substance fixe dissoutes dans 100^{mol} d'éther, on a

$$N = \frac{100 \times R}{100 + R}.$$

Remplaçant N par cette valeur dans (8), il vient

$$(9) \qquad \frac{f - f'}{fR} = \frac{1}{100 + R}, \qquad \ldots.$$

A mesure que R diminue, c'est-à-dire à mesure que la dissolution devient plus étendue, le rapport $\frac{f-f'}{fR}$ tend donc vers 0,01, comme le rapport $\frac{f-f'}{fN}$ lui-même; et l'expérience montre même qu'il atteint généralement cette valeur dès que $R \leqq 1$. On peut donc dire :

Si l'on dissout 1^{mol} *de substance fixe quelconque dans* 100^{mol} *d'éther, on diminue la tension de vapeur de ce liquide d'une fraction à peu près constante de sa valeur et sensiblement égale à* 0,01.

C'est, en effet, sous cette forme que j'ai d'abord énoncé la loi relative aux tensions de vapeur des dissolutions éthérées (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 6 décembre 1886). Mais l'énoncé correspondant à la formule (8) est plus exact et plus général.

Détermination des poids moléculaires. — Il est possible de mettre à profit les résultats précédents pour déterminer les poids moléculaires des corps peu volatils qui sont solubles dans l'éther.

Soient :

P le poids d'une substance, relativement fixe, dissoute dans 100^{gr} d'éther,

74 le poids moléculaire de l'éther,
M le poids moléculaire de la substance dissoute,
N le nombre de molécules de substance fixe dissoute dans 100^{mol} de mélange.

On a

$$\frac{N}{100} = \frac{74 \times P}{100 \times M + 74 \times P}.$$

Substituant cette valeur de $\frac{N}{100}$ dans (4), il vient, tout calcul fait, pour le poids moléculaire M de la substance dissoute dans l'éther,

$$M = 0,74 \times \frac{f' P}{f - f'} \times \ldots \qquad (10)$$

Il est clair que la valeur de M, ainsi calculée, ne peut être qu'approximative; mais, pourvu que le point d'ébullition de la substance dissoute soit supérieur à 140°, cette valeur est toujours assez voisine de la vérité pour déterminer le choix entre plusieurs poids moléculaires possibles. Il n'est même pas nécessaire, pour cela, que les dissolutions soient fort étendues; et, à la seule condition que le poids P de substance dissoute dans 100^{gr} d'éther ne dépasse pas 20^{gr}, on arrive toujours à des résultats suffisamment exacts.

Voici quelques exemples, pris au hasard, qui donneront une idée du degré d'approximation auquel on parvient ordinairement par ce procédé.

Essence de térébenthine. — Dans une expérience, j'ai eu :

Poids P d'essence (100^{gr} d'éther).	11^{gr},346
Tension de vapeur f' de la dissolution	360^{mm},1
Différence de tension de vapeur, $f - f'$, entre l'éther et la dissolution	22^{mm},9

Ces valeurs, introduites dans la formule (10), conduisent à

$$M = 132.$$

Or on sait que la véritable valeur de M, pour l'essence de térébenthine, est $M = 136$. La différence n'est que de $\frac{1}{34}$.

Aniline. — On a eu :

Poids P d'aniline dans 100gr d'éther.	10gr,442
Tension de vapeur f' de la dissolution	210mm,8
Différence $f - f'$ entre la tension de l'éther et celle de la dissolution..	18mm,8

D'où

$$M = 87,$$

nombre plus rapproché du véritable poids moléculaire 93 que de toute autre valeur possible.

Benzoate d'éthyle. — Données de l'expérience :

$$P = 21^{gr},517,$$
$$f' = 284^{mm},5,$$
$$f - f' = 28^{mm},6.$$

Résultat :

$$M = 159,2,$$

éloigné de $\frac{1}{15}$ du véritable poids moléculaire, qui est 150.

Acide benzoïque. — Données de l'expérience :

$$P = 12^{gr},744,$$
$$f' = 382^{mm},0,$$
$$f - f' = 28^{mm},9;$$

d'où

$$M = 124,6,$$

au lieu de 122, qui est le poids moléculaire exact.

On voit par ces exemples que l'on arrive aisément, par l'observation de la tension de vapeur d'une dissolution faite dans l'éther, à reconnaître le véritable poids moléculaire d'une substance entre plusieurs valeurs possibles.

Je ne crois pas, cependant, qu'il y ait souvent avantage à recourir à ce nouveau moyen pour déterminer les poids moléculaires. Il est, en effet, d'une pratique assez délicate et il ne s'applique bien qu'aux substances dont le point d'ébullition est supérieur à 140°. D'ailleurs, la méthode *cryoscopique* [1], fondée sur l'observation du point de congélation des dissolutions faites dans l'eau, l'acide acétique ou la benzine, offre un moyen incomparablement plus facile, plus exact et plus général d'arriver au même résultat. C'est donc seulement dans le cas où, par exception, la substance considérée est insoluble dans l'acide acétique et soluble dans l'éther qu'il peut être utile de recourir à la méthode fondée sur la mesure des tensions de vapeur des dissolutions éthérées.

Je montrerai dans un prochain Mémoire que les mêmes lois s'appliquent aux tensions de vapeur de tous les liquides volatils employés comme dissolvants, quelle que soit, d'ailleurs, la volatilité propre du corps dissous, et j'en déduirai les lois particulières relatives aux tensions de vapeur des mélanges de deux liquides volatils.

---

[1] *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* du 23 novembre 1885 et *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VIII, juillet 1886.

RECHERCHES SUR LES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES SUBSTITUÉS $R - C \equiv C - R'$;

PAR M. A. BÉHAL.

Le nombre des carbures acétyléniques substitués est restreint, et, parmi ceux que l'on cite, il en est dont la constitution n'est pas déterminée avec certitude. Quoi qu'il en soit, on peut ranger dans cette classe le diméthylacétylène de M. Caventou (1) et, d'après M. Eltekoff (2), le valérylène de M. Reboul (3), qui, selon lui, est le méthyléthylacétylène, le carbure dérivé de la butyrone, l'éthylpropylacétylène, découvert par M. Bruylants (4), le caprylidène (5), dérivé du bromure de caprylène, qui est, comme je le montrerai, le méthylvalérylacétylène. On a encore signalé comme appartenant à cette série un carbure obtenu par M. Hecht (6), en traitant le bromure d'hexylène de la mannite par la potasse alcoolique. Il a pour formule $CH^3 - C \equiv C - CH^2 - CH^2 - CH^3$, c'est-à-dire que c'est le méthylpropylacétylène.

Il faudrait probablement, d'après les considérations que nous avons développées plus haut, y joindre les carbures découverts par M. Truchot et qui sont l'hexoylène (7),

(1) CAVENTOU, *Bull. de la Soc. chim.*, p. 69; 1863.
(2) ELTEKOFF, *Berichte*, p. 1904; 1877.
(3) REBOUL, *Comptes rendus* (*Hydratation du valerylène*), t. LXIV, p. 419.
(4) BRUYLANTS, *Thèse inaugurale*, Université de Louvain, p. 41; 1875.
(5) RUBIEN, *Liebig's Annalen*, t. CXLII, p. 299.
(6) HECHT, *Berichte*, t. XI, p. 1050.
(7) CAVENTOU, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 449.

l'heptoylène ([1]), l'octoylène, le nonoylène et peut-être aussi le pentadécénylène.

C'est aussi dans cette classe que rentreraient l'éthylacétylène et le propylacétylène obtenus synthétiquement par M. Berthelot ([2]) en combinant, sous l'influence de la chaleur, l'éthylène et le propylène avec l'acétylène. On pourrait y joindre deux autres de ces carbures préparés synthétiquement par M. Prunier ([3]), au moyen de la même méthode. Ces carbures sont : le butylacétylène et l'amylacétylène.

Nous devons ajouter, dans la série aromatique, l'éthylphénylacétylène, découvert par M. Morgan ([4]) ; le tolane ou diphénylacétylène, découvert par MM. Limpricht et Schwanert ([5]) ; le diméthyltolane ([6]), le dinaphtylacétylène de M. Grabowski ([7]) ; enfin, comme corps possédant une double fonction acétylénique substituée, le diphényldiacétylène de Glaser ([8]), et peut-être le corps découvert récemment par M. Griner, le diméthyldiacétylène, dont la constitution n'est pas encore établie d'une manière certaine. On pourrait aussi ranger dans ce groupe l'acide diacétylène dicarbonique ([9]) et, enfin, un corps possédant quatre fois cette fonction, l'acide tétracétylène dicarbonique ([10]).

Préparation. — Deux méthodes générales étaient appli-

([1]) TRUCHOT, *Thèse inaugurale*, Faculté de Besançon ; 1868.

([2]) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 466.

([3]) PRUNIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVII, p. 17.

([4]) MORGAN, *Jahresberichte*, p. 98; 1876.

([5]) LIMPRICHT et SCHWANERT, *Liebig's Annalen*, t. CXLVIII, p. 347.

([6]) GOLDSCHMIEDT et HEPP, *Berichte*, p. 1504 ; 1873.

([7]) GRABOWSKI, *Berichte*, t. XI, p. 301.

([8]) GLASER, *Annalen*, t. CLIV, p. 159.

([9]) BAEYER, *Berichte*, t. XVIII, p. 674 ; 1885.

([10]) BAEYER, *Berichte*, t XVIII, p. 2269 ; 1885.

cables jusqu'ici à la préparation de ces carbures. On peut aujourd'hui y joindre une troisième méthode, basée sur la migration du groupement fonctionnel acétylénique.

La première consiste à obtenir, au moyen du perchlorure de phosphore, un dérivé bichloré d'une acétone dont les deux groupes constitutifs sont au moins éthyliques, et à traiter ce dérivé par la potasse alcoolique. Ainsi le diéthylcarbonyle donnerait le méthyléthylacétylène, de même que le dipropylcarbonyle donnerait l'éthylpropylacétylène. La seule condition qui s'opposerait à cette formation serait le voisinage de carbone tertiaire. J'ai démontré, au moins avec la méthylisopropylacétone, que ce voisinage n'exerce pas d'action. S'il y avait 2 atomes tertiaires, on obtiendrait peut-être un carbure allénique. S'il y avait 2 atomes de carbone quaternaires ou 1 atome tertiaire et 1 quaternaire, la réaction ne serait pas possible. C'est ainsi qu'avec une acétone de la forme suivante

$$\begin{matrix} R \diagdown & & \diagup R \\ & CH - CO - CH & \\ R \diagup & & \diagdown R \end{matrix}$$

on obtiendrait un carbure allénique. Avec les corps présentant les constitutions suivantes, la formation de carbure tétratomique ne serait évidemment pas possible.

$$\begin{matrix} R \diagdown & & \diagup R \\ R - & C - CO - CH & \\ R \diagup & & \diagdown R \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} R \diagdown & & \diagup R \\ R - & C - CO - C & - R \\ R \diagup & & \diagdown R \end{matrix}$$

La seconde méthode consiste à partir d'un carbure éthylénique non terminal, à faire un dérivé dibromé et à enlever 2HBr par la potasse alcoolique. C'est le procédé qui a été suivi pour cette classe. Les cas d'impossibilité ne peuvent exister que si la fonction éthylénique comporte un ou deux carbones tertiaires, c'est-à-dire

répondant à la formule

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!\!>\! \underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{C}} - \underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{CH}} - R$$

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!\!>\! \underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{C}} - \underset{\mathrm{Br}}{\mathrm{C}} \!<\! \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

Une méthode qui eût pu être générale, mais qui n'a pas donné, au moins dans la série aromatique, les résultats que l'on attendait, est celle de M. Pfankuch ([1]). Ce savant prétend avoir obtenu le diméthylacétylène en distillant l'acétate de baryte avec le soufre. D'après lui, la réaction se passerait comme suit :

$$\begin{matrix} CH^3-COO \\ CH^3-COO \end{matrix} \!\!>\! Ba + S = BaSO^4 + \begin{matrix} CH^3-C \\ ||| \\ CH^3-C \end{matrix}.$$

Or, elle devrait être générale et pouvoir se représenter de la façon suivante :

$$\left.\begin{matrix} R-COO \\ R-COO \end{matrix}\right\} Ba + S = BaSO^4 + \begin{matrix} R-C \\ ||| \\ R-C \end{matrix}.$$

Le benzoate de baryte ([2]), le phénylacétate ([3]) de la même base n'ont donné, d'après MM. Radziszewski et Sokolowski, aucune trace, dans le premier cas, de tolane, et de dibenzylacétylène dans le second. M. Pfankuch avait cependant annoncé avoir obtenu 90 pour 100 de tolane en distillant le benzoate de baryte avec le soufre, mais il n'a pas, que nous sachions, répondu aux observations qui lui ont été faites par MM. Radziszewski et Sokolowski. Il est possible aussi qu'on puisse parvenir à obtenir régulière-

---

([1]) PFANKUCH, *Journ. für prakt. Chem.*, 2e série, t. VI, p. 110.
([2]) RADZISZEWSKI et SOKOLOWSKI, *Berichte*, t. VII, p. 143; 1874.
([3]) RADZISZEWSKI, *Berichte*, t. VI, p. 390; 1873.

ment ces carbures en faisant réagir les iodures alcooliques sur les combinaisons métalliques des carbures acétyléniques vrais. Ainsi M. Morgan (¹) a obtenu l'éthylphénylacétylène par l'action de l'iodure d'éthyle sur le phénylacétylène sodé.

La troisième méthode est la transformation des carbures acétyléniques vrais en carbures acétyléniques substitués par migration du groupement fonctionnel acétylénique sous l'influence de la potasse alcoolique.

Indépendamment de ces méthodes, il conviendrait peut-être d'y joindre la méthode pyrogénée indiquée par M. Berthelot et développée par M. Prunier. Cependant, la complexité des produits qui se forment semble devoir faire écarter ce moyen de préparation.

Hydratation. — L'hydratation de ces carbures n'a encore été l'objet que d'un petit nombre de travaux; néanmoins, le diméthylacétylène, préparé au moyen du pseudobromure de butylène $CH^3-CHBr-CHBr-CH^3$, hydraté au moyen de l'acide sulfurique, a donné à M. Almedingen (²) un peu de méthyléthylcarbonyle et surtout de l'hexaméthylbenzine.

Le méthyléthylacétylène, hydraté par M. Kutscherow au moyen du bibromure de mercure, a donné le méthylpropylcarbonyle. L'hydratation de ce même carbure au moyen de l'acide sulfurique n'avait pas donné d'acétone à M. Reboul, mais un hydrate de divalérylène $C^{10}H^{16}H^2O$, du trivalérylène $C^{15}H^{24}$ et un polymère $(C^5H^8)x$.

Dans la série aromatique, l'action de l'acide sulfurique, si elle a été tentée, n'a pas donné de résultat. J'ai ajouté à ces faits l'hydratation du caprylidène du caprylène, de l'éthylpropylacétylène et d'un nouvel heptylidène; puis j'ai étendu cette réaction aux carbures aromatiques, en

(¹) Morgan, *Jahresberichte*, p. 398; 1876.
(²) Almedingen, *Journ. de la Soc. chim. russe*, t. XIII, p. 392.

hydratant le tolane. Dans ces quatre cas, j'ai obtenu des acétones. J'ai étendu le travail de M. Faworski sur la migration du groupe acétylénique à l'œnanthylidène et au caprylidène, carbures acétyléniques vrais, et j'ai montré que ces carbures donnent naissance, sous l'influence de la potasse alcoolique, à des isomères ne possédant plus la fonction acétylénique. Avec l'œnanthylidène, j'ai préparé un nouveau carbure; avec le caprylidène, j'ai obtenu le méthylamylacétylène, c'est-à-dire le carbure tétratomique identique à celui qui s'était formé avec le bromure de caprylène.

ÉTHYLPROPYLACÉTYLÈNE; SON HYDRATATION.

Ce carbure acétylénique (1) a été obtenu au moyen de la butyrone.

La butyrone ou dipropylcarbonyle a été entrevue par M. Chevreul dans la distillation du butyrate de chaux. M. Lévis avait donné à ce corps le nom de *butyrone* et la formule C^6H^6O, considérant l'acide butyrique anhydre comme répondant à la formule $C^7H^6O^3$. MM. Pelouze et Gélis ayant corrigé la formule de l'acide butyrique, M. Chancel (2) reprit les expériences sur la distillation du butyrate de chaux, isola la butyrone, en donna la formule et obtint, par l'action du perchlorure de phosphore, un dérivé monochloré qu'il appela le butyrène chloré $C^{14}H^{13}Cl$ (en équivalent).

En 1869, M. Friedel (3), dans sa thèse inaugurale, fit voir que l'action du perchlorure de phosphore sur la butyrone est la même que sur l'acétone ordinaire; qu'il se forme simultanément un composé bichloré $C^7H^{14}Cl^2$, et, par départ de HCl, un composé monochloré $C^7H^{13}Cl$,

---

(1) Ce corps a été décrit par M. Bruylants dans sa thèse inaugurale.
(2) *Comptes rendus*, t. XVIII, p. 1023.
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 357.

dont le point d'ébullition est supérieur à celui donné par M. Chancel pour le chlorobutyrène. En 1872, M. Kurtz ([1]), reprenant l'action du perchlorure de phosphore sur la butyrone, ne put obtenir de point fixe pour les dérivés chlorés; enfin, en 1876, M. Tawildaroff ([2]) donna pour point d'ébullition au composé $C^7H^{14}Cl^2$, 181°, et au composé $C^7H^{13}Cl$, 141°.

Le carbure acétylénique que j'ai obtenu a été préparé par la méthode générale indiquée par M. Friedel. Cette méthode consiste à traiter une acétone par le perchlorure de phosphore, de façon à la transformer en un dérivé bichloré et à enlever ensuite 2HCl, au moyen de la potasse alcoolique.

La butyrone dont je me suis servi bouillait de 142° à 146°. J'ai ajouté, par petites portions, à 200gr de PCl^5, 106gr de butyrone; la réaction est énergique et il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique. Tout le perchlorure avait disparu après addition complète de la butyrone. J'en ai alors ajouté une nouvelle quantité, tant qu'il s'est manifesté une réaction, et j'ai achevé la dissolution de la dernière portion au bain-marie. Le liquide, faiblement coloré, a été refroidi, puis versé sur de la glace en assez grande quantité. J'ai constaté un assez fort abaissement de température et le mélange des carbures chlorés a surnagé.

J'ai traité le liquide, préalablement décanté, par une solution alcoolique de potasse (potasse et alcool, parties égales); j'ai chauffé le mélange au bain-marie à reflux pendant deux jours, c'est-à-dire vingt-quatre heures environ. La solution alcoolique fut traitée par l'eau; le liquide surnageant, décanté et desséché sur du chlorure de calcium, a été distillé. Il a passé peu de chose avant 116°-117°,

---

([1]) Kurtz, *Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 320.
([2]) Tawildaroff, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 270.

mais ce liquide était chloré ; ce corps devait correspondre au chlorobutyrène de M. Chancel ; il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Dosage du chlore par la chaux.

Substance........................	0,2472
Chlorure d'argent trouvé.........	0,1423

ce qui fait :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{11}Cl$.
Cl pour 100...........	14,2	26,7

Ce corps est donc un mélange.

J'ai renouvelé le traitement par la potasse alcoolique en tubes scellés pendant vingt-quatre heures à 130°-150°. En traitant par l'eau et en opérant comme j'ai dit plus haut, j'ai obtenu environ le quart du liquide passant avant 115°.

Je l'ai recueilli et agité de nouveau avec l'eau pour séparer une petite quantité d'alcool retenu avec énergie.

Le liquide, séché et distillé dans un tube Le Bel-Henninger à cinq boules, a commencé à passer à 103°, puis, montant peu à peu, il s'est arrêté à un point fixe entre 105°-106°. Le composé obtenu est l'éthylpropylacétylène, comme je vais l'établir.

L'analyse a donné, pour le corps passant entre 104°-107° :

			Trouvé. pour 100.		Calculé pour C^7H^{12} pour 100.
Substance...........	0,2059		»		»
CO^2.................	0,6542	C..	86,65	C..	87,5
H^2O.................	0,2314	H..	12,49	H..	12,5

L'éthylpropylacétylène est un corps liquide, possédant

l'odeur forte des carbures acétyléniques; il bout à 105°-106°. Sa densité à 0° est 0,760.

Il ne se combine pas au chlorure cuivreux ammoniacal, mais donne, au bout de trois à quatre minutes, une combinaison blanche avec le bichlorure de mercure. Ce composé mercurique, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, laisse percevoir immédiatement l'odeur de la butyrone.

Le carbure, hydraté au moyen de l'acide sulfurique, a régénéré de la butyrone. Voici comment j'ai opéré : j'ai ajouté goutte à goutte 7gr,5 de carbure passant entre 105°-106° à 13gr d'acide sulfurique ordinaire refroidi au moyen de la glace. La solution, neutralisée par le carbonate de soude, a été distillée. Il a passé à la distillation 7gr d'un liquide plus léger que l'eau et il est resté dans le ballon, avec l'eau, un peu d'un liquide visqueux. Le corps, entraîné par l'eau, décanté et séché, passe à 143°-144°. Ce corps est de la butyrone, comme le démontrent l'analyse et les réactions suivantes :

			Trouvé pour 100.		Calculé pour $C^7H^{14}O$. pour 100.
Substance..........	0,3148		»		»
CO^2..............	0,8535	C..	79,93	C..	79,59
H^2O..............	0,3488	H..	12,31	H..	12,28

La densité prise à 0° a été trouvée égale à 0,831; le chiffre trouvé par M. Chancel est 0,83. L'acide nitrique pur la colore en un bleu intense; la butyrone ordinaire ne donne pas cette coloration; il est possible que, dans la butyrone synthétique, ce soit une trace de dérivé sulfuré qui la donne; cette coloration, au reste, disparaît par l'élévation de la température; il se produit alors une oxydation violente : l'eau en sépare un liquide huileux plus dense qu'elle, liquide qui, par la potasse, donne naissance aux

cristaux jaunes décrits par M. Chancel, et qui sont la combinaison potassique du dinitropropane.

Des faits que nous venons d'énoncer, nous pouvons déduire la constitution du carbure acétylénique.

Théoriquement, la butyrone étant le dipropylcarbonyle ou la diéthylacétone symétrique, ce qui revient au même, l'enlèvement de 2 HCl dans le dérivé bichloré peut se faire de trois façons différentes, comme le montrent les formules suivantes :

$$\underbrace{C^2H^5-CH^2-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH^2-C^2H^5}_{\text{Butyrone.}}, \qquad \underbrace{C^2H^5-CH^2-\underset{\underset{\displaystyle Cl^2}{\|}}{C}-CH^2-C^2H^5}_{\text{Dérivé bichloré de la butyrone.}},$$

$$\underbrace{C^2H^5-CH^2-\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{C}=CH-C^2H^5}_{\text{Éthylpropyléthylène chloré.}}, \qquad \underbrace{C^2H^5-CH^2-C\equiv C-C^2H^5}_{\text{Éthylpropylacétylène.}},$$

$$\underbrace{C^2H^5-CH=C=CH-C^2H^5}_{\text{Diéthylallène.}} \text{ ou } \underbrace{(CH^2-CH^2-CH^2-C=CH-C^3H^5)}_{\text{Corps à chaîne fermée ou un corps analogue.}},$$

La formation d'un corps à chaîne fermée serait immédiatement indiquée et par les produits d'addition et par son hydratation. Il devrait, en effet, se comporter comme un carbure éthylénique : cette hypothèse étant inadmissible, nous avons à choisir entre le carbure acétylénique substitué, c'est-à-dire entre un corps dérivant de l'acétylène dont les hydrogènes seraient remplacés par des alkyles (résidus univalents de carbure saturé), et le carbure allénique, c'est-à-dire un carbure de la forme

$$R''C = C = CR''.$$

Le corps est vraisemblablement un carbure acétylénique substitué. En effet, la propriété qu'il possède de se combi-

ner au bichlorure de mercure, propriété qui, d'après Kutscherow, n'appartient qu'aux carbures dont deux atomes de carbone échangent trois atomicités; son hydratation facile, de tout point comparable à celle de son isomère, l'heptylidène; l'absence de carbone tertiaire au voisinage du carbone chloré nous permettent de le considérer comme l'éthylpropylacétylène

$$C^2H^5-C\equiv C-C^3H^7.$$

CAPRYLIDÈNE DU CAPRYLÈNE; SON ISOMÉRIE AVEC LE CAPRYLIDÈNE DE L'ALDÉHYDE CAPRYLIQUE.

Le caprylidène dont je vais parler est isomérique de celui que j'ai décrit plus haut et que j'avais obtenu au moyen de l'aldéhyde caprylique (1); c'est le caprylidène découvert par MM. Limpricht et Rubien (2) et préparé au moyen du caprylène.

Ces savants n'avaient pas indiqué la réaction des réactifs cupriques et argentiques, de sorte qu'on ne savait pas si ce carbure était acétylénique ou non.

Le caprylène dont je me suis servi a été obtenu par la déshydratation de l'alcool caprylique au moyen du chlorure de zinc; le produit passait de 125° à 130°, la majeure partie entre 126°-128°.

85gr de carbure ont été additionnés de brome en présence de l'eau et en opérant dans la glace; la combinaison s'est faite peu à peu. Quand tout le carbure fut tombé au fond du vase, on le lava avec une solution de soude étendue. La combinaison bromée devait donner théoriquement 206gr de produit; on en obtint 205gr.

Le bromure fut chauffé au bain-marie pendant dix-huit heures dans un appareil à reflux, avec de la potasse

(1) *Bulletin*, t. XLVII, p. 33.
(2) Limpricht et Rubien, *Zeitschr. für Chem.*, 1867.

alcoolique en grand excès (potasse 1000, alcool 500). L'alcool fut distillé au bout de ce temps et la solution alcoolique fut traitée par l'eau. Le composé surnageant fut séché et distillé; on recueillit tout ce qui passa avant 150°, puis, dans une seconde rectification, ce qui passa de 130° à 136°; le point d'ébullition est vers 132°-133°; on obtint ainsi, du premier coup, environ 13gr de produit pur.

Ce composé, décrit par MM. Limpricht et Rubien, ne se combine ni avec le chlorure cuivreux, ni avec le nitrate d'argent, tous deux en solution ammoniacale, ni avec le nitrate d'agent en solution alcoolique; il se combine, en peu de temps, avec le bichlorure de mercure en solution aqueuse.

J'ai hydraté ce carbure au moyen de l'acide sulfurique, en prenant les précautions que j'ai indiquées pour son isomère (1). Pour 12gr,50 de carbure, j'ai obtenu, passant à la distillation, 8gr d'acétone.

La durée d'absorption du carbure par l'acide sulfurique a été de quinze minutes; le poids de cet acide était de 46gr. Dans une seconde expérience avec 11gr de carbure, passant de 132° à 138°, j'ai obtenu un peu plus de 7gr d'acétone (2). Le poids d'acide sulfurique était de 20gr. Il m'a été très difficile d'obtenir un point fixe dans la distillation de cette acétone; cependant, après les rectifications, il m'a semblé que son point d'ébullition était de 167° à 168°. Le liquide tout entier passait de 158° à 174°. J'ai mis à part les portions passant avant 162° et les portions supérieures à 170°. L'une et l'autre de ces portions se sont combinées au bisulfite de soude, ce qui nous indique la présence d'une méthylacétone. Le point d'ébullition ne

(1) *Bulletin*, t. XLVII, p. 33.

(2) Dans ces deux expériences, il est resté, après la neutralisation et la distillation, un liquide huileux, plus léger que l'eau, et qui est probablement un polymère du carbure.

concorde cependant pas avec celui du méthylhexylcarbonyle, qui est situé vers 171°. D'ailleurs, la difficulté d'obtenir un point fixe semble devoir faire admettre la présence de l'éthylamylcarbonyle. L'obtention de ce dernier peut, du reste, s'expliquer très facilement. En effet, si nous considérons la formule du caprylidène, nous voyons qu'il peut donner, avec l'acide sulfurique, deux dérivés isomériques :

$$\underbrace{C^5H^{11}-C\equiv C-CH^3}_{\text{Caprylidène du caprylène.}}$$

$$(1)\ C^5H^{11}-\underset{SO^4H}{C}=\underset{H}{C}-CH^3 \qquad (2)\ C^5H^{11}-\underset{H}{C}=\underset{SO^4H}{C}-CH^3$$

Par hydratation, le premier (1) de ces deux derniers corps donnerait l'éthylamylcarbonyle; le second (2), le méthylhexylcarbonyle :

$$C^5H^{11}-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-\underset{H^2}{C}-CH^3 \qquad C^5H^{11}-\underset{H^2}{C}-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-CH^3$$

La formation de ce dernier nous indique :

1° Que le caprylidène du caprylène est un carbure acétylénique substitué, car il ne réagit aucunement avec le chlorure cuivreux ou le nitrate d'argent ammoniacal;

2° Que ce carbure est le méthylamylacétylène $C^5H^2-C\equiv C-CH^3$, isomère du caprylidène de l'aldéhyde caprylique $C^5H^2-CH^2-C\equiv CH$.

L'alcool caprylique, en effet, par déshydratation, ne peut donner naissance, à moins de transposition moléculaire, qu'aux deux carbures suivants :

$$\underbrace{C^5H^{11}-CH^2-CHOH-CH^5}_{\text{Alcool caprylique.}};\ C^5H^{11}-CH=CH-CH^3\ (1),$$

$$C^5H^{11}-CH^2-CH=CH^2\ (2).$$

Le second (2) de ces carbures donnerait une combinaison

bromée qui, par la potasse alcoolique, engendrerait un carbure acétylénique vrai, ce qui est contraire aux faits. Le premier (1) donnerait naissance à un carbure acétylénique substitué $C^5H^{11}-C\equiv C-CH^3$, le méthylamylacétylène, ce qui concorde avec les résultats : cette dernière formule est donc celle du caprylidène du caprylène.

HYDRATATION DU TOLANE

J'ai voulu étendre à la série aromatique le procédé d'hydratation par l'acide sulfurique et j'ai pleinement réussi. Le carbure sur lequel j'ai opéré est le diphénylacétylène ou tolane. Ce carbure a été obtenu par le procédé qu'ont indiqué MM. Limpricht et Schwanert, procédé qui consiste à traiter le bromure de stilbène par la potasse alcoolique. Ces savants ont donné comme point de fusion du tolane à 60°; j'ai cru pendant longtemps qu'il fondait à 71°-72°. J'obtenais, en effet, par des cristallisations répétées, un corps fondant à cette température et donnant, à l'analyse, les chiffres du tolane :

				Théorie pour $C^{14}H^{10}$.
Substance....	0,1746			
CO^2..........	0,6716	C pour 100...	94,20	94,38
H^2O.........	0,0990	H » ...	5,65	5,61

Je me suis aperçu enfin qu'il renfermait un peu de stilbène, dont il est extrêmement difficile de le débarrasser.

L'hydratation de ce carbure a été faite au moyen de l'acide sulfurique et par portions de 2gr. Le carbure finement pulvérisé est introduit dans 5 ou 10gr d'acide sulfurique ordinaire; la solution sulfurique s'échauffe au bout de quelque temps et la teinte du liquide devient vert jaune. Si la solution ne se fait pas complètement, on chauffe au bain-marie vers 60° le liquide sulfurique, puis on verse dans l'eau.

On distille la solution dans un courant de vapeur d'eau; il passe, à la distillation, une matière blanche, solide, qu'on recueille sur un filtre et qu'on fait cristalliser dans l'alcool. Ce corps est très soluble dans ce solvant et cristallise en très belles lames minces par refroidissement.

Fondues sur un verre de montre, ces lames cristallisent facilement par l'abaissement de la température; le point de fusion est 54°-55°. Les cristaux, exprimés et séchés, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

				Calculé pour $C^{14}H^{12}O$.
Substance....	0,3009			
CO^2..........	0,9441	C pour 100...	85,56	85,71
H^2O.........	0,1761	H » ...	6,50	6,12

La quantité de produit qu'on obtient pour 2gr de tolane est d'environ 0gr,50. Le point de fusion, rapproché de l'analyse et des autres propriétés de la substance, nous indique que nous avons affaire à la désoxybenzoïne, c'est-à-dire à une acétone, le phénylbenzylcarbonyle $C^6H^5-CH^2-CO-C^6H^5$.

Ce résultat est important, car il rend probable qu'on pourra obtenir, par ce procédé, dans la série aromatique des alcools avec les carbures possédant un groupement fonctionnel éthylénique, et des acétones avec les carbures possédant un groupement fonctionnel acétylénique.

Il est possible qu'il se forme, sous l'influence de l'acide sulfurique, des dérivés sulfoconjugués correspondant à la désoxybenzoïne; mais ces dérivés sont décomposés par la vapeur d'eau, comme on l'a déjà démontré pour certains carbures aromatiques.

En outre, il reste dans la cornue un dérivé sulfoné dont le sel de potasse, très soluble dans l'eau, cristallise facilement.

Le tolane ne se combine pas au bichlorure de mercure en solution alcoolique ni en solution aqueuse. Cela tient

peut-être à l'insolubilité absolue du carbure dans l'eau. La nécessité d'opérer avec l'alcool change complètement les conditions de la réaction. Nous savons, d'après ce que nous avons vu avec le dipropargyle, que ces combinaisons sont instables et facilement dissociables. Peut-être aussi faut-il mettre en ligne de compte son poids moléculaire élevé.

J'arrive maintenant à la transformation des carbures acétyléniques vrais en carbures acétyléniques substitués; mais il est nécessaire, avant d'aborder ce sujet, que je mentionne la façon dont se comportent, avec ces carbures, les réactifs cuprique et argentique.

NITRATE D'ARGENT EN SOLUTION ALCOOLIQUE, RÉACTIF DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES.

Lorsqu'on veut caractériser un carbure acétylénique, on le met en présence soit d'une solution ammoniacale de chlorure cuivreux, soit plus souvent d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent. A part leur degré de sensibilité, on n'a pas signalé de différence fondamentale dans la façon de se comporter de ces réactifs. Si l'on opère avec les carbures gazeux, ces réactifs sont fidèles; mais, si l'on s'élève dans la série, pour peu que les corps sur lesquels on opère ne soient pas purs, ces réactifs ne fonctionnent plus convenablement. C'est ainsi qu'un mélange de carbures renfermant 20 pour 100 d'œnanthylidène ne précipitait pas le nitrate d'argent ammoniacal en solution aqueuse; le chlorure cuivreux ne donnait plus de réaction nette avec un mélange renfermant plus de 10 pour 100 de carbure acétylénique. En présence de ces faits, j'ai dû rechercher un réactif plus sensible de ces carbures : je crois l'avoir trouvé dans la solution alcoolique de nitrate d'argent.

J'emploie pour ces recherches l'alcool à 95° saturé

de nitrate d'argent; le mélange des carbures ou le carbure pur est versé dans le réactif; il se forme immédiatement un précipité blanc, généralement cristallisé. Ces précipités m'ont paru beaucoup moins altérables à la lumière que ceux obtenus avec la solution aqueuse de nitrate d'argent ammoniacal. Cela, au reste, n'a rien d'étonnant, car les composés organométalliques sont différents.

Ainsi, quand on précipite de l'œnanthylidène par une solution ammoniacale de nitrate d'argent, on obtient, d'après M. Bruylants, un composé ayant pour formule $C^7H^{11}Ag$; avec le même carbure et la solution alcoolique de nitrate d'argent, le précipité répond à la formule $C^7H^{11}Ag, AgAzO^3$ (1).

			Ag Cl
I.	Substance................	0,1465	0,1121
II.	»	0,5541	0,4264

Ag en centièmes.		Calculé pour $C^7H^{11}Ag, AgAzO^3$.
I.	II.	Ag pour 100.
57,58	57,92	57,90

La présence de l'acide azotique a été mise en évidence en chauffant la combinaison argentique avec de l'acide sulfurique et du cuivre; il s'est formé d'abondantes vapeurs nitreuses. La réaction avec le sulfate ferreux et l'acide sulfurique était aussi caractéristique. Le précipité est nettement cristallin, légèrement soluble dans l'alcool bouillant, d'où il cristallise par refroidissement en magnifiques lamelles à reflets micacés, il est peu ou pas soluble dans l'ammoniaque; si on le chauffe, il déflagre, mais ne détone pas sous le choc. L'œnanthylidène ne précipite pas la solution alcoolique et ammoniacale de nitrate d'argent.

J'ai recherché si d'autres termes de la série acétylénique

---

(1) Le précipité a été fait en présence d'un excès de sel d'argent.

se comportaient de même. Tous les carbures sur lesquels j'ai opéré ont donné des résultats positifs, c'est-à-dire qu'il y a eu formation de précipité avec l'acétylène, l'allylène, l'œnanthylidène, le caprylidène, le dipropargyle.

J'ai voulu voir si les composés argentiques répondaient à une formule analogue à celle que j'avais trouvée pour l'œnanthylidène; j'ai opéré avec l'acétylène : le composé renfermait de l'acide azotique. Il détone par le choc. La combinaison argentique, lavée une dizaine de fois à l'alcool, donne à l'analyse les résultats suivants :

Substance.	Ag Cl.	Ag Cl pour 100.
0,2668	0,2738	102,62
0,3836	3,3930	102,60

Le composé ne répond pas à une formule définie.

Une autre opération a donné un résultat analogue :

Substance	0,2262
Ag Cl................	0,2327
Ag Cl pour 100........	102,8

Ces résultats s'expliquent facilement : le sel argentique se dissocie en présence de l'alcool. Ce dernier, en effet, enlève constamment au composé argentique du nitrate d'argent et il est probable qu'à la limite on obtiendrait le composé décrit par M. Liebermann et répondant à la formule C^2HAg. A l'origine, le produit doit répondre à la formule $C^2HAgAgAzO^3$, comparable à celle de l'œnanthylidure argentique. Ce qui semble le démontrer, c'est que, si l'on opère en présence d'une quantité considérable d'azotate d'argent, le composé produit se rapproche de la formule que je viens d'indiquer. Dans une des expériences, en précipitant la solution argentique, essorant à la trompe et exprimant, j'ai obtenu les résultats suivants :

Substance..........	0,3990
Ag Cl...............	0,3872
Ag pour 100.........	73,03

Pour la formule $C^2HAgAgAzO^3$, il faut 71,28.

La formule de ces précipités correspond de point en point à ce que M. Berthelot avait observé dans la réaction du chlorure cuivreux et du chlorure argentique, tous deux en solution ammoniacale, avec l'acétylène : il attribue, en effet, à ces précipités la formule (C^4HAg^2Cl) (équivalent) et (C^4HCu^2Cl) (équivalent).

M. Berthelot avait, de plus, remarqué qu'il y avait mise en liberté d'acide chlorhydrique; ici c'est l'acide azotique qui devient libre.

J'ai essayé l'action de l'azotate d'argent alcoolique sur les carbures acétyléniques substitués : les résultats ont été négatifs. J'ai opéré sur l'éthylpropylacétylène, le caprylidène du caprylène, sur un nouvel œnanthylidène que je décrirai plus loin et sur le tolane.

Des résultats que je viens de signaler, je ne veux retenir que ceci : on est exposé à méconnaître un carbure acétylénique, si l'on a affaire à des mélanges de carbures, et si l'on opère soit avec du chlorure cuivreux, soit avec le nitrate d'argent, tous deux en solution ammoniacale.

TRANSFORMATION DE L'ŒNANTHYLIDÈNE, CARBURE ACÉTYLÉNIQUE VRAI, EN UN CARBURE NON ACÉTYLÉNIQUE.

M. Favorsky (1) a montré que l'éthylacétylène et le propylacétylène pouvaient se transformer sous l'influence de la potasse alcoolique, à la température de 170° à 180°, en leurs isomères non acétyléniques; le premier donnerait le diméthylacétylène, le second le méthyléthylacétylène.

(1) FAVORSKY, *Bulletin de la Soc. chimique*, t. XLV, p. 412; 1886

J'ai voulu vérifier si la réaction de M. Favorsky était applicable aux termes élevés de la série, et j'ai opéré avec l'œnanthylidène et le caprylidène.

L'œnanthylidène qui a servi à ces expériences a été préparé par l'action de la potasse sèche sur l'œnanthylène chloré, obtenu lui-même avec le chlorure d'œnanthylène et la potasse alcoolique.

La potasse à la chaux, fondue au moment de l'opération, est introduite encore chaude par menus fragments dans un tube fermé à la lampe; l'œnanthylène chloré est ajouté et le tube scellé à la lampe. On chauffe ensuite pendant trente-six heures à 140°-150°. Les tubes étant ouverts donnent généralement un peu de gaz. Le contenu du tube est versé dans l'eau; le liquide surnageant, incolore si l'opération a été bien conduite, est décanté, il est lavé, séché, distillé. On a recueilli dans deux distillations fractionnées ce qui passe avant 115°.

On traite ce produit par le chlorure cuivreux ammoniacal; le précipité jaune est recueilli sur une toile serrée, exprimé à la presse, puis décomposé par l'acide chlorhydrique étendu. Dans ces conditions, le carbure passé à la distillation est lavé à l'eau, séché sur le chlorure de calcium et distillé; il bout à 102° sous la pression de $750^{mm},6$.

Sa densité à 0° est de 0,7508.

Ce carbure, chauffé pendant trente-six heures à la température de 140°-150°, avec une solution alcoolique de potasse (1), s'est complètement transformé. En effet, la solution alcoolique traitée par l'eau laisse surnager un liquide qui, lavé à l'eau, séché, est distillé; le corps bout exactement à 112°-113° sous la pression de $750^{mm},4$.

Sa densité à 0° est 0,7632. Il ne précipite plus ni le chlorure cuivreux, ni le nitrate d'argent, tous deux en

(1) Potasse à la chaux, 1 partie; alcool à 96°, 1 partie; on décante après solution.

solution ammoniacale; la solution alcoolique de nitrate d'argent donne aussi des résultats négatifs. C'est un carbure tétratomique; en effet, hydraté au moyen de l'acide sulfurique, il a donné naissance à une acétone. Cette propriété suffit pour démontrer la tétratomicité. Cette acétone s'unit au bisulfite de soude, ce qui nous indique que c'est une méthylacétone. Le carbure s'unit au bichlorure de mercure.

La formation d'une méthylacétone nous indique, puisque nous sommes partis d'un œnanthylidène normal, que le carbure formé par l'action de la potasse alcoolique est le méthylbutylacétylène

$$C^4H^9-C\equiv C-CH^3.$$

Je me suis demandé si ce corps était identique ou isomérique avec l'heptoylène, que M. Truchot a obtenu avec les pétroles : je crois qu'il n'y a pas lieu de les identifier. Le carbure de M. Truchot bout en effet à 103°; celui que je viens de décrire bout à 112°-113°. Les propriétés des bromures sont trop peu nettes pour qu'on puisse y chercher un moyen de différenciation ou d'identification.

Il était intéressant de rechercher comment se conduirait la potasse alcoolique sur l'œnanthylène chloré pouvant servir à la préparation du carbure acétylénique. Après soixante-douze heures de contact, à la température de 140°-150°, la solution alcoolique fut traitée par l'eau, le liquide surnageant fut séché et distillé. Le liquide fractionné donnait un point d'ébullition fixe vers 110°-111°; on recueillit ce qui passa entre 108° et 115°. Le liquide ainsi obtenu pesait 7gr, il donna des résultats négatifs avec le nitrate d'argent et le chlorure cuivreux, tous deux en solution ammoniacale. La solution alcoolique de nitrate d'argent donna naissance à un précipité considérable qui, recueilli sur un filtre, pesait 3gr, ce qui corres-

pond à environ $0^{gr},80$ de carbure acétylénique vrai [1].

Cette expérience nous montre : 1° que l'obtention à l'état de pureté du carbure acétylénique vrai avec la potasse alcoolique n'est pas possible si l'on se contente d'une simple distillation, mais qu'il est nécessaire de régénérer le carbure d'une de ses combinaisons métalliques ; 2° que la formation du carbure tétratomique est très lente, puisqu'au bout de soixante-douze heures il restait encore des dérivés chlorés, ce qui a permis au carbure acétylénique vrai de ne pas être complètement transformé en carbure acétylénique substitué.

TRANSFORMATION DU CAPRYLIDÈNE ACÉTYLÉNIQUE EN SON ISOMÈRE NON ACÉTYLÉNIQUE.

Le caprylidène a été obtenu par le même procédé que l'œnanthylidène, mais avec cette différence qu'on est parti du dérivé éthylénique monochloré correspondant à l'aldéhyde caprylique.

Par traitement à la potasse alcoolique, la transformation a été complète. Le carbure séparé de la solution alcoolique, séché et distillé, ne précipite plus le nitrate d'argent alcoolique. Il bout à 131°-132° sous $762^{mm},6$.

Sa densité à 0° est de 0,7701.

Ce carbure se combine au bichlorure de mercure en solution aqueuse. Hydraté au moyen de l'acide sulfurique, il donne une acétone se combinant au bisulfite de soude : c'est donc une méthylacétone. Les propriétés que nous venons de décrire appartiennent au corps que nous avons obtenu et décrit plus haut sous le nom de *caprylidène du caprylène,* et qui n'est autre, au point de vue de la constitution, que le méthylamylacétylène

$$C^5H^{11}-C\equiv C-CH^3.$$

---

(1) La solution alcoolique traitée par l'eau laissa surnager l'œnanthylidène modifié.

En résumé, l'hexylacétylène, $C^6H^{13}-C\equiv CH$, se transforme lentement, sous l'influence de la potasse alcoolique à 140°-150°, en son isomère, le méthylamylacétylène.

On est en droit de se demander si, cette migration une fois accomplie, la molécule sera stable sous l'influence de la potasse alcoolique, s'il ne se produira pas un nouveau changement moléculaire, jusqu'à ce que la molécule soit équilibrée le plus possible, par exemple, avec le caprylidène jusqu'à ce qu'il y ait eu formation de dipropylacétylène

$$C^3H^7-C\equiv C-C^3H^7.$$

Certains indices semblent me faire croire qu'il doit en être ainsi; mais c'est là un travail de longue haleine que je me propose de tenter. Quoi qu'il en soit, ces migrations, sous l'influence de la potasse alcoolique, jettent un jour nouveau sur la question des carbures acétyléniques; il y avait jusqu'ici un certain nombre de faits qui n'avaient pas reçu une explication suffisante, et qui deviennent, par le fait de la migration, parfaitement clairs. Nous avons vu que M. Radziszewski avait obtenu avec la potasse alcoolique sur le chlorure $C^6H^5-CH^2-CCl^2-CH^3$ un carbure non acétylénique. Il a suffi, pour cela, que la solution potassique restât assez longtemps en contact avec le carbure, pour transformer le carbure acétylénique primitif qui devait se former en carbure acétylénique substitué.

Il est possible que les carbures tétratomiques que M. Truchot a dérivés des pétroles proviennent de bromures éthyléniques terminaux, et que la transformation en carbures acétyléniques substitués soit due au mode opératoire.

M. Truchot opère, en effet, dans la potasse alcoolique, à une température de 140°-150°, pendant dix heures envi-

ron. Je crois que, dans ces conditions, il devrait quand même rester du carbure acétylénique ; mais nous avons vu qu'on n'était pas en droit de compter sur les réactifs ordinaires pour les déceler. En outre, lorsqu'on opère avec les bromures, la formation du carbure acétylénique est beaucoup plus facile et par suite sa transformation est peut-être plus rapidement complète ; il est possible, en effet, qu'il ne soit pas nécessaire d'un contact de trente-six heures pour amener la transformation intégrale du carbure acétylénique vrai en carbure acétylénique substitué. Je ferai remarquer cependant que j'ai pu identifier le méthylbutylacétylène avec l'heptoylène qui, dans l'hypothèse que je viens d'énoncer, devrait lui être identique, à moins toutefois que sa chaîne ne soit pas normale.

De ces faits nous tirerons la conclusion suivante : il est nécessaire d'enlever la molécule d'hydracide dans le carbure éthylénique substitué au moyen de la potasse sèche, si l'on veut obtenir un carbure acétylénique vrai ; on ne doit considérer comme carbure acétylénique pur, lorsque l'opération est faite avec la potasse alcoolique, que le carbure régénéré d'une de ses combinaisons métalliques.

Théoriquement, il est cependant certains corps pour lesquels on doit pouvoir employer la potasse alcoolique : ce sont ceux chez qui la migration ne peut se faire.

Je citerai, par exemple, l'isopropyléthylène chloré

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow \\ CH^3 \nearrow \end{matrix} CH-CCl = CH^2,$$

et le phényléthylène chloré $C^6H^5-CCl = CH^2$, et aussi l'éthylène bromé et le propylène bromé ou chloré.

Si la nécessité d'opérer avec la potasse sèche s'impose pour obtenir un carbure acétylénique vrai, *a fortiori* est-elle indispensable pour obtenir un carbure acétylénique

substitué, car ici on n'aura plus de combinaison métallique d'où l'on pourra retirer le carbure pour le purifier.

Je dirai, du reste, qu'avec la potasse sèche le rendement avec l'œnanthylène chloré et le caprylène chloré est bien meilleur qu'avec la potasse alcoolique et l'on obtient du premier coup un corps très facile à purifier par distillation, tandis qu'avec la potasse alcoolique la formation constante des éthers exige des fractionnements répétés, qui font perdre une partie du carbure et demandent beaucoup de temps.

En résumé, les corps de la classe des carbures acétyléniques substitués ne se combinent pas avec les réactifs cuprique et argentique, mais se combinent avec le bichlorure de mercure; ils donnent par hydratation des acétones.

APPLICATION DE LA MÉTHODE GRAPHIQUE A L'ÉTUDE DE LA VITESSE D'ÉCOULEMENT DES LIQUIDES VISQUEUX;

PAR M. TH. VAUTIER.

Pour mesurer la vitesse d'écoulement de liquides visqueux (1) à travers un orifice en mince paroi, j'ai employé la méthode graphique et les appareils qui m'avaient servi pour les dernières expériences relatives à l'eau (2). Rien n'a été changé, si ce n'est la nature du liquide et celle de l'émulsion. Au lieu d'employer un mélange de nitrobenzine et d'essence de térébenthine, j'ai fait avec de la nitrobenzine et du chloroforme des solutions de densités croissantes; chacune d'elles a la densité de la glucose à laquelle elle sera mélangée.

On n'émulsionne pas ces liquides aussi facilement que lorsqu'il s'agit de l'eau ou d'un corps de faible viscosité. Pour y parvenir, on verse la solution chloroformée dans un tube à pointe capillaire, qui la laisse écouler en petites gouttes que l'on reçoit dans un peu de glucose; on agite de manière que chaque goutte soit emprisonnée dans la masse où elle tombe. Les émulsions ainsi obtenues se composent de petites bulles et se conservent longtemps; on les a néanmoins toujours préparées un moment avant de s'en servir, et l'on a attendu que les bulles d'air

---

(1) Voir même volume, p. 289.

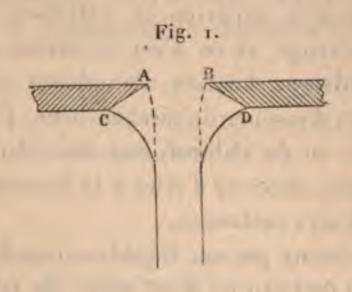
(2) La *fig.* 22 (p. 339) représente une vue d'ensemble des appareils décrits en détail dans le Chapitre II (p. 323-351).

introduites par l'agitation soient remontées à la surface.

L'emploi du tranquillisateur est inutile : un mouvement giratoire, produit à dessein dans le vase, a bientôt cessé; je n'en ai point observé dans mes expériences; on risquerait de troubler le mécanisme normal de l'écoulement en laissant au sein du vase de larges parois sur lesquelles s'annulerait la vitesse des couches adjacentes.

Au moment où l'on ouvre le réservoir plein de glucose et primitivement fermé, le jet, au lieu de se détacher du périmètre AB (*fig.* 1) de l'orifice, longe, en s'élargissant,

Fig. 1.



la surface conique ACBD taillée dans l'épaisseur de la plaque, et ne s'en détache qu'en CD; parmi les divers moyens que j'ai employés pour parer à cet inconvénient, le plus commode consiste à faire subir à l'orifice la préparation suivante avant de verser le sirop dans le vase. On remplit la cavité ABCD (alors fermée) d'essence de térébenthine, qu'on laisse écouler après un séjour de quelques minutes; puis on passe un pinceau très doux, trempé dans de l'huile, sur la surface interne ABCD, de manière à la graisser partout, mais très peu; le lavage préalable à l'essence facilite cette opération.

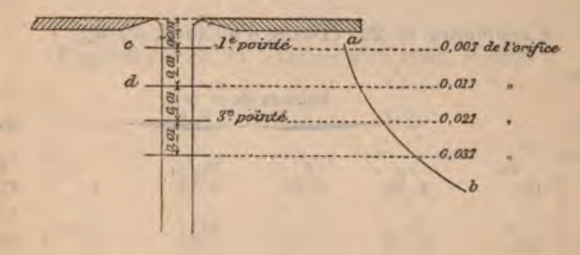
Si, malgré cela, le jet ne se détache pas nettement de l'orifice, on passe une éponge fine imbibée d'eau en ABCD,

en la tournant sur elle-même : on l'enlève et la veine s'écoule normalement.

Le centrage, la mesure des clichés et le calcul de la vitesse ont été developpés précédemment avec détail, lors des expériences relatives à l'eau : il suffira donc de rappeler l'origine et l'ordre des pointés successifs.

A une même pression et pour un même liquide, la vitesse d'écoulement augmente lorsqu'on l'évalue à des distances croissantes à partir de l'orifice ; on la mesure chaque fois de la manière suivante. Les bulles qui passent dans le jet ne sont pas visibles dès qu'elles sortent du vase, elles sont cachées sur un parcours à peu près égal à l'épaisseur de la plaque qui constitue le fond du récipient ; leur image *ab* (*fig.* 2) (¹) commence à se former sur le

Fig. 2.



cliché en général à 7^{mm} de l'orifice en *a*. On fait donc un premier pointé à $0^m,007$, un second à $0^m,017$, ce qui donne la vitesse moyenne à $\frac{0^m,007 + 0^m,017}{2} = 0^m,012$ de l'orifice ; on continue ainsi de centimètre en centimètre,

(¹) La *fig.* 2 montre schématiquement l'image *ab* (redressée) d'une bulle sur le cliché que l'on suppose rapporté à côté du jet ; on a marqué sur le jet les sections *c*, *d*, ... entre lesquelles on mesure, sur chaque cliché, la vitesse moyenne, et qui correspondent au premier, deuxième, ... pointé fait sur le comparateur.

et l'on obtient les valeurs de la vitesse à $0^m,022$, à $0^m,032$, à $0^m,042$ et à $0^m,052$ (1).

Chacun des Tableaux suivants donne, pour une pression et une viscosité connues, le résultat des mesures, c'est-à-dire les éléments du calcul de la vitesse du jet à des distances de l'orifice croissant de 10^{mm} en 10^{mm} et indiquées dans la première colonne.

On a inscrit en tête de chaque expérience la durée T secondes d'un tour complet, soit 360°, du volant qui entraîne les clichés; tandis que ceux-ci se déplacent de n degrés, c'est-à-dire pendant un temps $t = \frac{nT}{360}$, les bulles parcourent $0^m,01$. Leur vitesse en mètres par seconde est donc $v = \frac{0^m,01}{t}$. On prend chaque fois pour valeur de n la moyenne des nombres d'une même ligne horizontale.

Expérience n° 26. (Durée d'un tour, $0^s,7977$.)

Distance à l'orifice.		Valeurs de n (2).				Moy.
mm	mm	° ′	° ′	° ′		° ′
17 / 27	10...	2.39	2.40	2.38	»	2.39
27 / 37	10...	2.33	2.33	2.35	»	2.34
37 / 47	10...	2.30	2.30	2.30	»	2.30
47 / 57	10...	»	2.25	»	»	2.25

Expérience n° 28. (Durée d'un tour, $0^s,8318$.)

17 / 27	10...	3.2,5	3.3	3.3	3.3	3.3

(1) En admettant que le rapport de l'objet à l'image soit égal à unité.

(2) Pour chaque expérience, les valeurs de n inscrites dans une même colonne verticale sont relatives à une même bulle.

Expérience n° 28 (suite).

Distance à l'orifice.		Valeurs de *n*.				Moy.
mm 27 37	mm 10...	2°.57'	2°.56'	2°.55'	2°.56'	2°.56'
37 47	10...	2.48	2.50	2.48	»	2.49

Expérience n° 29. (Durée d'un tour, 0s,8810.)

17 27	10...	»	4.1, 5	4.2	4.1,5	4.2
27 37	10...	3.42,5	3.41,5	3.42	3.42	3.42
37 47	10...	3.28	3.27	3.27	»	3.27

Expérience n° 21. (Durée d'un tour, 1s,0628.)

17 27	10...	2.2	2.2	2.2	»	2.2
27 37	10...	1.55	1.57	»	»	1.57
37 47	10...	1.56	1.55	1.55	»	1.55

Expérience n° 23. (Durée d'un tour, 1s,8850.)

17 27	10...	2.5	2.5	2.7	»	»	2.5
27 37	10...	1.54	1.53	1.53	»	»	1.54
37 47	10...	1.44	1.44	»	»	»	1.44

Expérience n° 12. (Durée d'un tour, 0s,5372.)

17 27	10...	»	»	7.57	7.58	7.55	7.57
27 37	10...	»	7.6	7.5	7.6	»	7.6

Expérience n° 38 (suite).

Distance à l'orifice.		Valeurs de *n*.					Moy.
mm							
37 47	10...	5°.34'	5°34'	5°.32'	»	»	5°.34'
47 57	10...	5.7	5.7	»	»	»	5.7

Expérience n° 31. (Durée d'un tour, 1ˢ,0452.)

17 27	10...	3.26	3.26	3.25,5	»	»	3.26
27 37	10...	3.10	3.10	3.10	»	»	3.10

Expérience n° 64. (Durée d'un tour, 1ˢ,1617.)

7 17	10...	5.30	5.29	5.24	5.22	5.28	5.27	5.28
17 27	10...	4.30	4.32	4 39	4.37	»	4.36	4.34
27 37	10...	3.58	3.54	3.58	»	»	»	3.57
37 47	10...	3.30	3.30	»	»	»	»	3.30
47 57	10...	3.10	»	»	»	»	»	3.10

Expérience n° 67. (Durée d'un tour, 0ˢ,8488.)

7 17	10...	8.44	8.42	8.39	»	8.43	8.47	8.43
17 27	10...	6.55	7.10	6.52	»	»	»	6.55
27 37	10...	5.56	»	5.56	»	»	»	5.56
37 47	10...	5.15	»	5.8	5.2	»	»	5.8
47 57	10...	»	»	4.38	»	»	»	4.38

Expérience n° 69. (Durée d'un tour, $0^s,7590$.)

Distance à l'orifice.		Valeurs de *n*.						Moy.
mm	mm	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
7 à 17	10...	12.5	12.3	12.3	»	»	»	12.3
17 à 27	10...	9.0	9.2	»	9.1	»	»	9.1
27 à 37	10...	7.25	»	»	7.25	»	»	7.25
37 à 47	10...	»	»	»	6.19	6.21	»	6.20
47 à 57	10...	»	»	»	5.33	5.33	»	5.33

Expérience n° 18. (Durée d'un tour, $0^s,7200$.)

17 à 27	10...	»	»	15.45	»	15.45
27 à 37	10...	»	11.47	11.46	»	11.47
37 à 47	10...	9.30	9.30	»	»	9.30

Expérience n° 19. (Durée d'un tour, $0^s,916$.)

17 à 27	10...	»	»	12.19	»	12.19
27 à 37	10...	»	9.23	9.23	»	9.23
37 à 47	10...	7.36	7.31	»	»	7.33

Expérience n° 13. (Durée d'un tour, $0^s,8360$.)

17 à 27	10...	»	»	»	13.56	13.56
27 à 37	10...	»	10.34	10.32	»	10.33
37 à 47	10...	8.33	8.30	»	»	8.32

Expérience n° 40. (Durée d'un tour, 1s,0211.)

Distance à l'orifice.		Valeurs de n.				Moy.
mm	mm	° '	° '	° '	° '	° '
17 27	10...	»	11.23	»	»	11.23
27 37	10...	»	8.54,5	»	»	8.54,5
37 47	10...	7.11	»	»	»	7.11
47 57	10...	6.18	»	»	»	6.18

Expérience n° 41. (Durée d'un tour, 1s,0972.)

7 17	10...	»	»	16.50	16.46	16.48
17 27	10...	»	11.45	11.46	11.52	11.48
27 37	10...	9.4	9.12	»	»	9.8
37 47	10...	7.1	7.6	»	»	7.3
47 57	10...	6.6	»	»	»	6.6

Expérience n° 43. (Durée d'un tour, 1s,2974.)

17 27	10...	»	12.7	»	»	12.7
27 37	10...	8.43	8.40	»	»	8.41,5
37 47	10...	6.54	»	»	»	6.54

Expérience n° 45. (Durée d'un tour, 1s,0835.)

7 17	10...	»	»	»	15.15	»	»	15.15
17 27	10...	»	11.8	11.12	11.2	11.9	11.0	11.6
27 37	10...	»	8.40	8.40	»	»	»	8.40

Expérience n° 45 (suite).

Distance à l'orifice.		Valeurs de *n*.						Moy.
mm 37 / 47	mm 10...	° ′ 7.10	° ′ 7.10	° ′ »	° ′ »	° ′ »	° ′ »	° ′ 7.10
47 / 57	10...	6.2	»	»	»	»	»	6.2

Expérience n° 48. (Durée d'un tour, 1ˢ,2156.)

7 / 17	10...	»	»	16.3	16.2	»	»	16.3
17 / 27	10...	»	»	11.15	»	»	»	11.15
27 / 37	10...	8.33	8.33	»	»	»	»	8.33
37 / 47	10...	6.48	6.49	»	»	»	»	6.49
47 / 57	10...	5.44	5.42	»	»	»	»	5.43

Expérience n° 71. (Durée d'un tour, 1ˢ,1046.)

9,1 / 14,1	5...	5.32	»	5.31	»	»	»	5.31
14,1 / 19,1	5 ..	4.41	»	4.45	4.44	»	»	4.44
19,1 / 29,1	10...	7.43	7.40	»	»	»	»	7.42
29,1 / 39,1	10...	6.21	6.23	»	»	»	»	6.22
39,1 / 49,1	10...	»	5.21	»	»	5.21	»	5.21

Expérience n° 72. (Durée d'un tour, 0ˢ,8661.)

9,1 / 14,1	5...	8.7	8.6	»	»	»	»	8.6
14,1 / 19,1	5...	6.50	6.55	»	»	7.0	»	6.55
19,1 / 29,1	10...	»	»	»	»	10.55	10.58	10.56

Expérience n° 72 (suite).

Distance à l'orifice.		Valeurs de *n*.						Moy.
mm		° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
29,1 – 39,1	10...	»	»	8.45	8.44*	»	»	8.44
39,1 – 49,1	10...	»	»	»	7.16	7.15	»	7.15

Expérience n° 73. (Durée d'un tour, $1^s,2939$.)

9,1 – 14,1	5...	7.15	»	7.20	7.15	»	»	7.17
14,1 – 19,1	5...	5.51	»	5.51	5.55	»	»	5.52
19,1 – 29,1	10...	9.8	9.8	9.5	»	»	»	9.7
29,1 – 39,1	10...	»	6.52	»	»	6.53	»	6.52
39,1 – 49,1	10...	»	5.35	»	»	»	5.34	5.34

Nous réunirons maintenant, dans le Tableau général suivant, les vitesses calculées au moyen des données précédentes ([1]). La vitesse de la bulle est égale à la vitesse de son image × 1,03; ce rapport n'a pas varié pendant les expériences, l'objectif étant resté à la même distance du jet. On obtient de même la valeur réelle des distances moyennes à l'orifice, en multipliant par 1,03, les distances moyennes à l'orifice mesurées sur le cliché; ainsi (col. VII),

$$0^m,0123 = \frac{0^m,007 + 0^m,017}{2} \times 1,03.$$

([1]) Les vitesses à l'orifice et les nombres marqués d'un astérisque sont déduits des courbes, comme il sera dit plus loin (p. 447-449).

Tableau général.

N° du cliché.	Numéro des glucoses.	Température.	Viscosité par rapport à l'eau, η.	Hauteur du liquide au-dessus de l'orifice H.	Vitesse à l'orifice.	Vitesses trouvées à 0m,0123.	à 0m,0226.	à 0m,0329.	à 0m,0433.	à 0m,0536.
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
		°		m	m	m	m	m	m	m
26...	2	23,6	567	0,277	1,638	1,698*	1,754	1,811	1,859	»
28...	»	»	»	0,198	1,327	1,400*	1,461	1,519	1,582	»
29...	»	»	»	0,101	0,854	0,959*	1,043	1,137	1,219	»
21...	»	23,3	581	0,273	1,605	1,666*	1,714	1,787	1,818	»
23...	»	»	»	0,080	0,690	0,815*	0,944	1,035	1,135	»
12...	3	22,0	906	0,106	»	»	0,868	0,972	»	»
10...	»	»	»	0,091	»	»	0,829	0,939	»	»
51...	2	18,0	929	0,267	1,278	1,356	1,417	1,477	1,549	1,604
55...	»	»	»	0,243	1,180	1,271	1,347	1,394	1,475	1,538
58...	»	»	»	0,1035	0,600	0,717	0,841	0,943	1,046	1,129
34...	4	23,6	1083	0,246	1,050	1,132	1,231	1,302	1,370	1,446
36...	»	»	»	0,199	0,875	0,987	1,079	1,165	1,247	1,319
38...	»	»	»	0,104	0,520	0,669	0,793	0,897	1,002	1,091
31...	»	23,2	1122	0,188	0,842	»	1,033	1,120	»	»

Tableau général (suite).

N° du cliché.	Numéro des glucoses. II.	Température. III.	Viscosité par rapport à l'eau η. IV.	Hauteur du liquide au-dessus de l'orifice II. V.	Vitesse à l'orifice. VI.	Vitesses trouvées à 0m,0123. VII.	à 0m,0226. VIII.	à 0m,0329. IX.	à 0m,0433. X.	à 0m,0536. XI.
		o		m	m	m	m	m	m	m
64...	4	13,95		0,219	0,442	0,584	0,699	0,808	0,912	1,008
67....	»	14,15	2801	0,169	0,352	0,501	0,631	0,736	0,851	0,942
69....	»	14,35		0,114	0,238	0,405	0,542	0,658	0,771	0,880
18....	8	23,7	7214	0,094	0,092	0,222*	0,327	0,437	0,542	0,650*
19....	»	23,2	7639	0,114	0,104	0,230*	0,329	0,431	0,536	»
13....	»	21,8	9017	0,126	»	»	0,341	0,420	0,520	»
40...	7	18,2	13217	0,300	0,134	0,236*	0,320	0,408	0,505	0,578
41....	»	»	»	0,220	0,101	0,201	0,287	0,367	0,479	0,554
43....	»	»	»	0,108	0,044	0,151*	0,236	0,329	0,414	0,505*
45...	»	17,7	14176	0,292	0,120	0,224	0,311	0,395	0,477	0,567
48....	»	»	»	0,217	0,089	0,190	0,271	0,357	0,447	0,532
						à 0m,0119.	à 0m,0171.	à 0m,0258.	à 0m,0351.	à 0m,0454.
71....	5	14,53	9790	0,302	0,175	0,304	0,355	0,436	0,527	0,627
72....	»			0,231	0,132	0,264	0,309	0,393	0,490	0,590
73....	»	14,71	9587	0,143	0,082	0,197	0,244	0,314	0,417	0,515

A l'aide de ces nombres, on a représenté graphiquement :

1° Pour un même liquide sous une même hauteur H, les vitesses du jet à différentes distances de l'orifice (*fig.* 3, 4, 5, 6);

2° Les vitesses d'écoulement d'un même liquide sous différentes hauteurs (*fig.* 7) :

A l'orifice,
A $0^m,0123$ de l'orifice ;

3° Les vitesses d'écoulement de liquides de différentes viscosités :

A l'orifice, sous des hauteurs H (*fig.* 8)....	$H = 0^m,275$ $H = 0,198$ $H = 0,104$
A $0^m,0123$ de l'orifice, pour les mêmes hauteurs (*fig.* 9)........................	$H = 0,275$ $H = 0,198$ $H = 0,104$

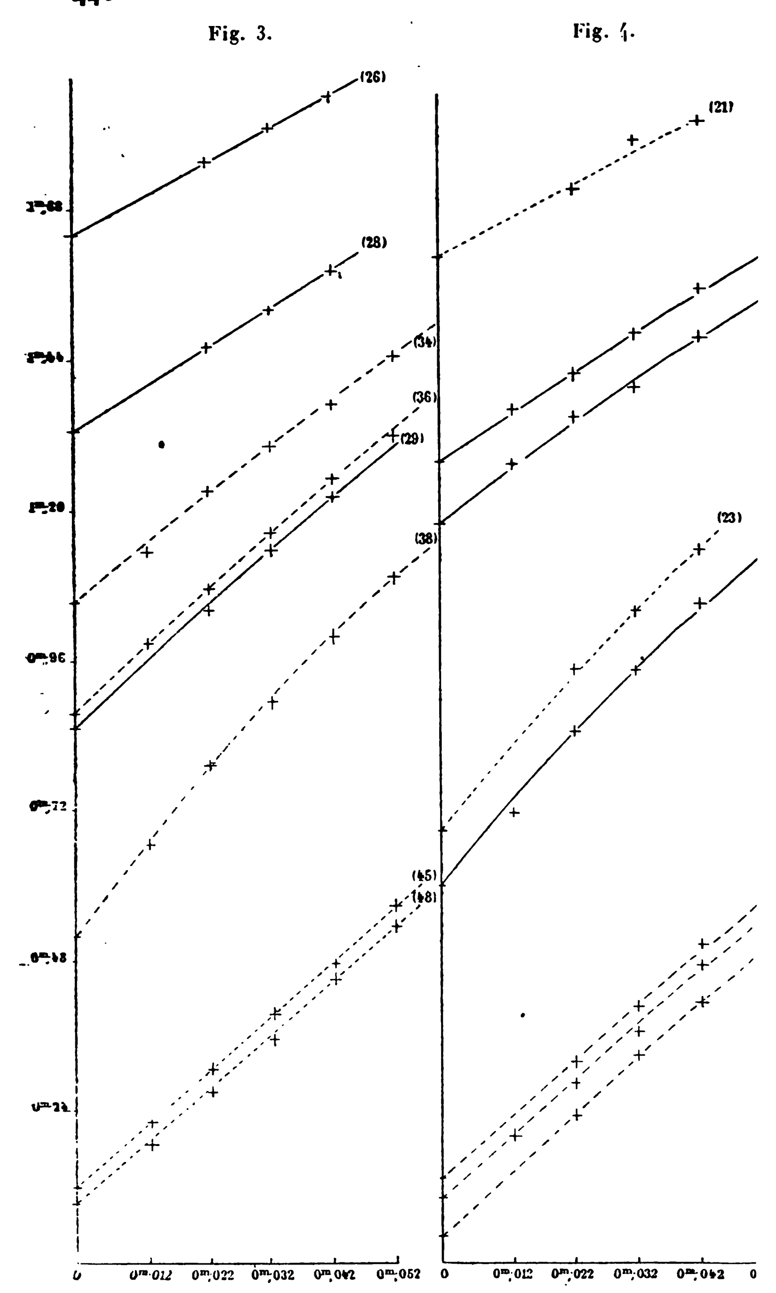
Représentation graphique des vitesses du jet à différentes distances de l'orifice pour un même liquide sous une même hauteur (*fig.* 3, 4, 5, 6). — Les courbes ont été tracées en prenant pour ordonnées les vitesses trouvées à différentes distances de l'orifice et pour abscisses les distances correspondantes [1]. Ces lignes, ainsi qu'on le voit, sont presque toutes des droites : en considérant, en effet, directement les nombres d'une même ligne horizontale du Tableau général, c'est-à-dire les vitesses à $0^m,0123$, $0^m,0226$, $0^m,0329$, $0^m,0433$, $0^m,0536$, on trouve que les différences de deux nombres consécutifs sont sensiblement constantes.

On a prolongé chaque ligne de manière à connaître la

---

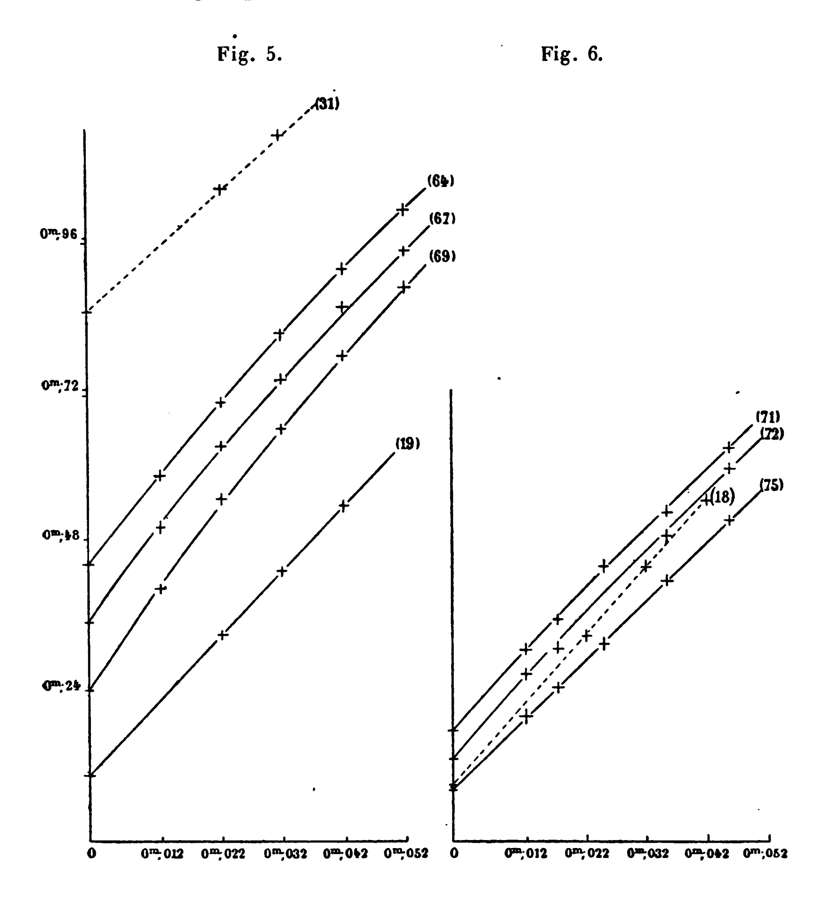
(1) Le numéro placé à la droite de chaque ligne est celui du cliché correspondant, Tableau général, col. I. Sur chaque figure, les traits pleins ou ponctués de la même manière sont relatifs à une glucose de même viscosité (excepté le n° 19).

Fig. 3. Fig. 4.


(26)
(28)
(34)
(36)
(29)
(38)
(45)
(48)
1m,20
0m,96
0m,72
0
0m,012
0m,022
0m,032
0m,042
0m,052
(21)
(23)
0
0m,012
0m,022
0m,032
0m,042
0

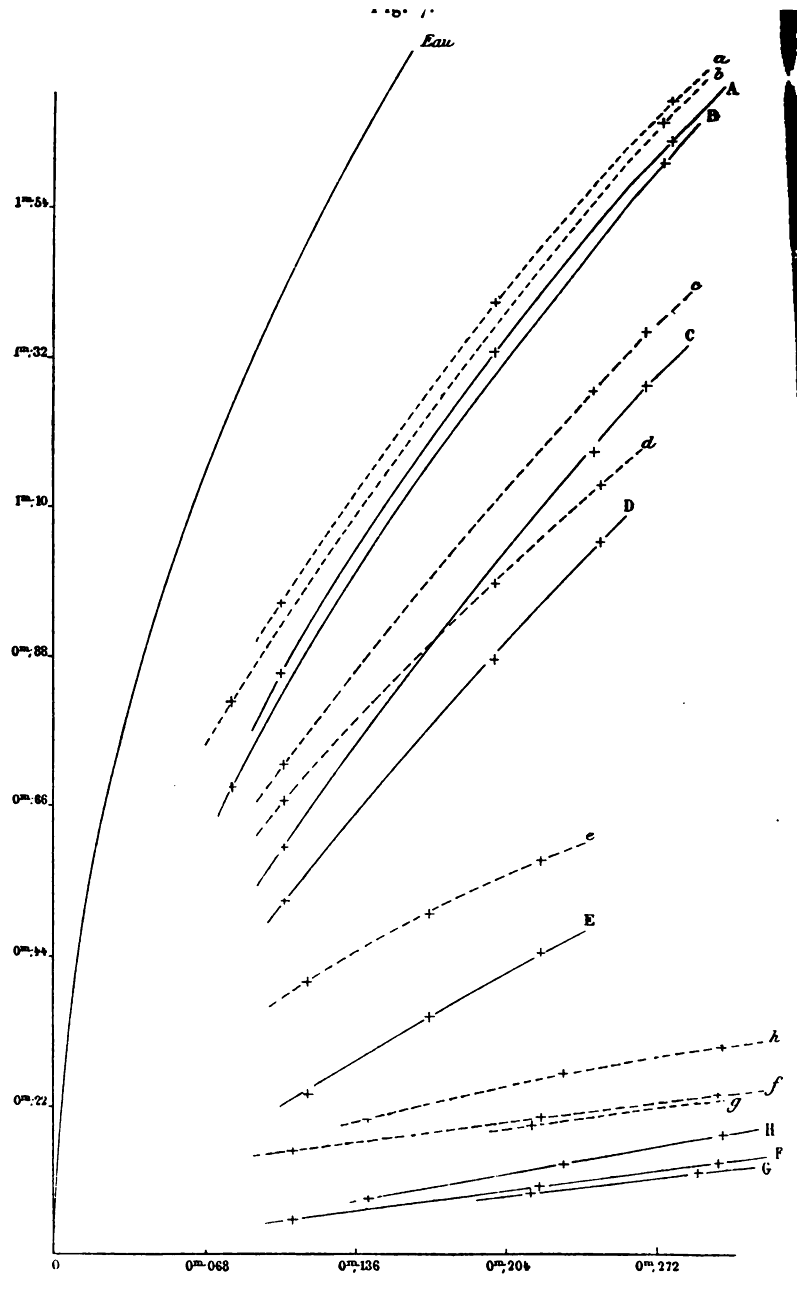
vitesse à l'orifice (Tableau général, col. VI, p. 445-446), que l'on ne peut déterminer expérimentalement, puisque l'image des bulles n'est visible qu'à $0^m,007$ au-dessous de l'orifice, quelquefois même à $0^m,017$. Les nombres de

Fig. 5. Fig. 6.



la VIIe colonne du Tableau général sont marqués d'un astérisque lorsqu'ils sont déduits des courbes; tous les autres résultent de mesures directes.

Vitesses d'écoulement d'un même liquide sous différentes hauteurs (*fig.* 7). — On a pris comme abscisses



LÉGENDE. — A, *a*, d'après les nos 26, 28, 29. — B, *b*, d'après les nos 21, 23. — C, *c*, d'après les nos 51, 55, 58. — D, *d*, d'après les nos 34, 36, 38. — E, *e*, d'après les nos 64, 67, 69. — F, *f*, d'après les nos 40, 41, 43. — G, *g*, d'après les nos 45, 48. — H, *h*, d'après les nos 71, 72, 75.

les hauteurs H de liquide dans le vase et comme ordonnées les vitesses à l'orifice (traits pleins), et à $0^m,0123$ (traits ponctués), nombres des colonnes VI, VII du Tableau général. Au delà, cette représentation n'est pas utile pour le sujet qui nous occupe. Enfin, on a tracé la courbe représentant, d'après Torricelli, l'écoulement de l'eau à l'orifice dans les mêmes conditions.

Les courbes relatives aux glucoses s'écartent visiblement de celle qui représente la loi de Torricelli.

Pour des viscosités croissantes, elles tendent à devenir des droites; celles, notamment, qui représentent la vitesse à l'orifice sont très sensiblement des droites quand la viscosité du liquide dépasse 2000. A ce moment, on doit donc avoir

$$V = mH,$$

m étant une constante.

Pour calculer la valeur du rapport $m = \frac{V}{H}$, on a extrait du Tableau (p. 446, col. VI) les vitesses V à l'orifice des glucoses de viscosité égale ou supérieure à 2801, ainsi que les hauteurs H correspondantes : on les a inscrites dans le Tableau suivant (p. 452), ainsi que les valeurs de m, qui sont sensiblement constantes pour un même liquide. La vitesse est donc proportionnelle à la hauteur.

Quelle est la signification de m? On voit bien que cette constante varie en sens inverse de la viscosité, puisque la vitesse est d'autant plus petite que le liquide est plus visqueux. Si m est inversement proportionnel à η, le produit ηm doit être constant; ou, pour parler plus exactement, on doit avoir $\eta \frac{m}{\delta} = \text{const.}$ En effet, si l'on veut comparer des liquides visqueux [1] de densité δ différente,

---

(1) Quand il s'agit de liquides de très faible viscosité, tels que l'eau, l'alcool, etc., qui suivent la loi de Torricelli, leurs vitesses V sont égales pour une même hauteur H des différents liquides et non pas sous une même pression. Dans ce cas, en effet, on a, entre le travail

les hauteurs H doivent être exprimées en fonction d'une même unité, en hauteur d'eau, par exemple; l'équation précédente s'écrira

$$\frac{V}{H\delta} = \frac{m}{\delta}.$$

Les valeurs du produit $\eta \frac{m}{\delta}$ sont inscrites ci-dessous, mais seulement pour les n°s 64 et suivants, à partir desquels m est à peu près constant. On voit dans quelles limites m est inversement proportionnel au coefficient de frottement intérieur.

N° du cliché.	Hauteur du liquide au-dessus de l'orifice H.	Vitesse à l'orifice V.	$\frac{V}{H} = m$.		Viscosité η.	δ.	$\eta \frac{m}{\delta}$.
	m	m	m				
64.....	0,219	0,442	2,02	Moyenne = 2,06	2801	1,371	4208
67.....	0,169	0,352	2,08				
69.....	0,114	0,238	2,09				
71.....	0,302	0,175	0,580	Moyenne = 0,576	9688	1,393	4006
72.....	0,231	0,1326	0,574				
75.....	0,143	0,082	0,575				
40.....	0,300	0,134	0,440	Moyenne = 0,436	13217	1,402	4110
41.....	0,220	0,101	0,459				
43.....	0,108	0,044	0,411				
45.....	0,292	0,120	0,410	Moyenne = 0,410	14176	1,402	4146
48.....	0,217	0,089	0,410				

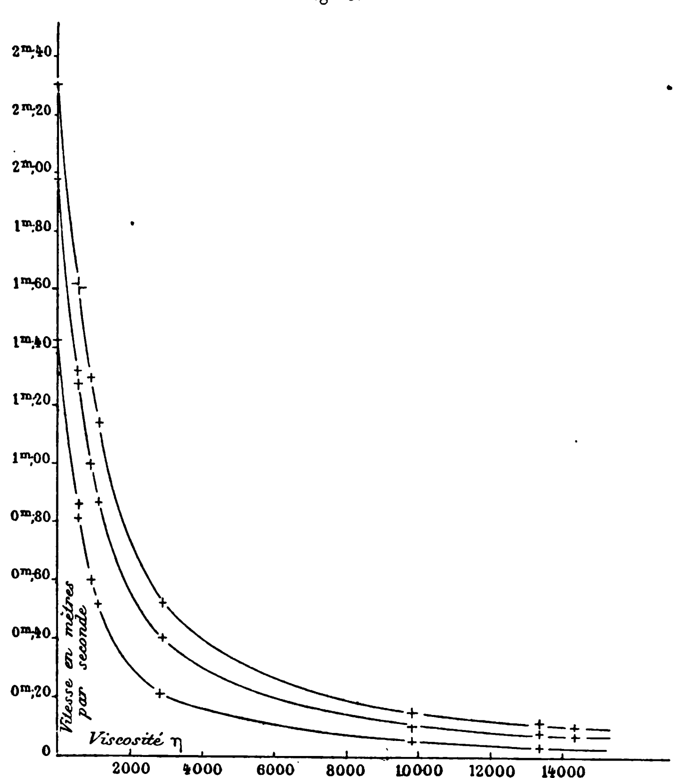
de la pression Hδ et la vitesse V qu'elle communique à un volume u de liquide, la relation connue

$$H\delta u = \frac{1}{2}\,\frac{u\delta}{g}\,V^2,$$

et l'on voit que la densité entre comme facteur commun dans les deux membres. Ainsi, deux liquides auront des vitesses égales lorsque l'écoulement a lieu sous une même hauteur. Il n'en est pas de même pour des liquides visqueux : on en verra plus loin la raison (p. 455). D'ailleurs, la relation $\eta m =$ const. se vérifie à peu près de même que $\frac{\eta m}{\delta} =$ const.; car les densités δ des liquides employés sont peu différentes.

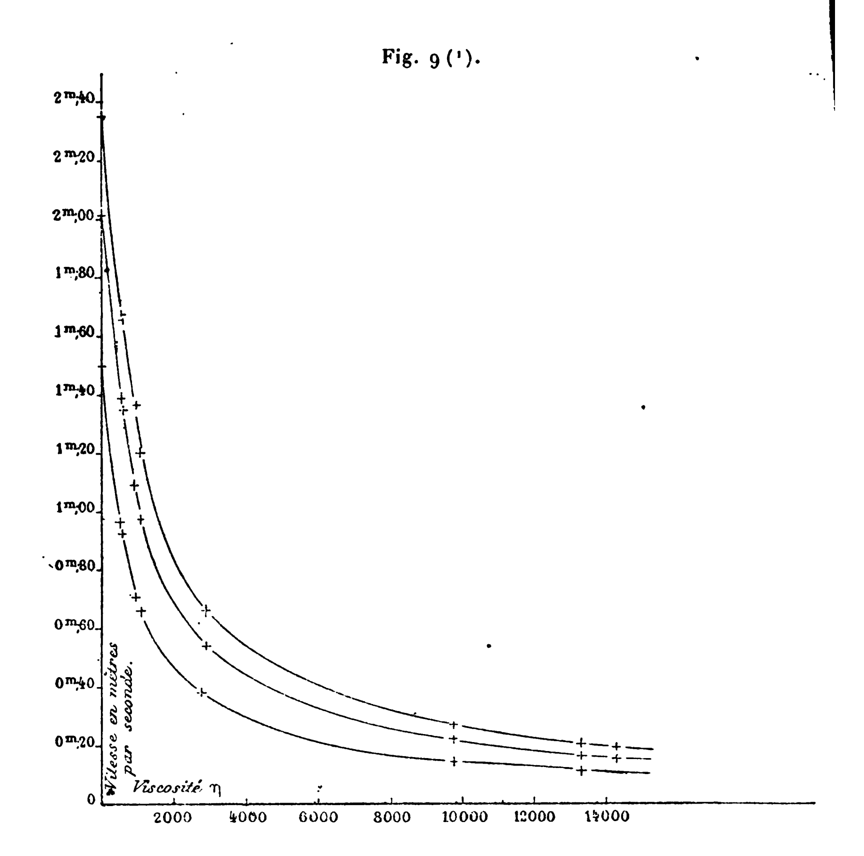
Vitesses d'écoulement de liquides de différentes viscosités. — La marche du phénomène est représentée graphiquement (*fig.* 8), en prenant pour abscisses les viscosités et pour ordonnées les vitesses à l'orifice relatives à une

Fig. 8.



même hauteur H pour trois valeurs : $H = 0^m,104$, $H = 0^m,198$, $H = 0^m,275$, valeurs que l'on a le plus fréquemment rencontrées dans les expériences; les vitesses correspondantes sont déduites des courbes (*fig.* 7) qui indiquent la variation de la vitesse à l'orifice avec la hauteur du liquide.

Fig. 9 [1].



(1) Ces courbes ont été tracées en prenant pour ordonnées les vitesses déduites des courbes ponctuées de la *fig.* 7, pour des hauteurs de liquide : H = $0^m,104$; H = $0^m,198$; H = $0^m,275$.

On pourrait représenter de même la manière dont varient avec la viscosité, et pour les mêmes valeurs de H, les vitesses à des distances plus grandes de l'orifice : il suffirait d'opérer avec les nombres des colonnes VIII, IX, etc., du Tableau général (p. 445, 446), comme on l'a fait avec les nombres des colonnes VI et VII. On aurait finalement une série de courbes analogues à celles des *fig.* 8 et 9, mais dont la convexité irait en décroissant à mesure qu'elles se rapporteraient à des vitesses en des points de plus en plus distants de l'orifice.

On a ainsi obtenu trois courbes ; envisagées dans leur ensemble, elles ont la même allure. Chacune d'elles se compose de deux parties : la première est relative aux liquides dont la viscosité η est comprise entre 0 et 1500 environ ; elle montre que la vitesse décroît rapidement pour des valeurs de η comprises entre ces limites, mais moins vite, toutefois, que si elle était inversement proportionnelle à η ; la deuxième portion concerne des liquides pour lesquels η varie de 3000 à 14000 ; or on a vu que, dans cet intervalle, la vitesse V est sensiblement proportionnelle à la hauteur H, c'est-à-dire que l'on a

$$\frac{V}{H\delta} = \frac{m}{\delta}.$$

Pour un liquide de viscosité différente, on aurait

$$\frac{V'}{H'\delta'} = \frac{m'}{\delta'}.$$

On a montré qu'on a sensiblement

$$\eta\frac{m}{\delta} = \text{const.}$$

Si l'on considère une même courbe, c'est-à-dire des points pour lesquels $H\delta = H'\delta'$, on a

$$\frac{V}{V'} = \frac{\eta'}{\eta}$$

ou enfin

$$V\eta = V'\eta' = \text{const.},$$

c'est-à-dire que la vitesse varie sensiblement en raison inverse de la viscosité. La partie de la courbe qui représente cette loi doit donc se rapprocher notablement d'un arc d'hyperbole rapportée à ses asymptotes ; c'est bien ce que l'on constate dans cette portion du tracé.

Ces indications s'appliquent à l'une quelconque des trois courbes de la *fig.* 8.

Enfin, on a représenté (*fig.* 9) les courbes analogues aux précédentes, en prenant pour ordonnées les vitesses à $0^m,0123$ de l'orifice; elles n'offrent pas tout à fait le même aspect que celles de la *fig.* 8; comme on pouvait s'y attendre, l'écoulement considéré hors du vase ne s'effectue pas de la même manière qu'à l'intérieur où les filets liquides ne peuvent se mouvoir qu'en glissant les uns sur les autres, tandis qu'après avoir franchi l'orifice ils sont soumis à une chute d'ensemble : l'effet du mécanisme primitif se perd graduellement pour des régions de plus en plus éloignées du vase, et le phénomène change de nature.

On peut cependant connaître l'effet résultant des actions diverses auxquelles est soumis le liquide visqueux en dehors du vase, c'est-à-dire l'accélération du mouvement à différentes distances de l'orifice. La comparaison des *fig.* 8 et 9 ne donnerait pas avec assez de netteté les indications nécessaires, et il sera plus simple de se reporter aux nombres du Tableau général (p. 445), où se trouvent les vitesses v_0, v_1, v_2, ..., mesurées à des distances 0, e_1, e_2, ..., croissant à partir de la naissance du jet. On en déduit en effet l'accélération moyenne γ au moyen des relations

$$v_1 = v_0 + \gamma t_1, \quad e_1 = v_0 t_1 + \frac{\gamma t_1^2}{2},$$

dans lesquelles v_1, v_0, e_1 sont connues; en éliminant le temps entre ces deux équations, on a

$$\gamma = \frac{v_1^2 - v_0^2}{2 e_1}.$$

On a réuni dans le Tableau suivant les valeurs de γ à différentes distances de l'orifice, mais seulement pour des liquides dont la viscosité est comprise entre 3000 et 14000.

Pour l'eau, en effet, l'accélération est constante : elle est très sensiblement égale à celle de la pesanteur, car on a vu (p. 386 et 397) que, la hauteur d'eau dans le vase étant h, les valeurs trouvées pour les vitesses à une distance h' de l'orifice concordent avec les nombres calculés d'après l'expression

$$v = \sqrt{2g(h+h')},$$

ce qui revient à dire que l'accélération est égale à g pendant le parcours h'.

Enfin, lorsque le jet a une viscosité inférieure à 2000, l'accélération ne diffère pas beaucoup de g ; c'est pourquoi on n'a pas transcrit les nombres γ relatifs à des liquides pour lesquels on a $\eta < 2000$.

N° du cliché.	Viscosité par rapport à l'eau. η	Hauteur du liquide au-dess. de l'orifice.	Accélération γ à $0^m,0061$ de l'orifice.	à $0^m,0174$	à $0^m,0277$	à $0^m,0381$	à $0^m,0484$
		m	m	m	m	m	m
64....	2801	0,219	5,9	7,2	8,0	8,6	8,9
67....	»	0,169	5,2	7,1	7,0	8,8	7,9
69....	»	0,114	4,4	6,3	6,8	7,8	8,7
18....	7214	0,094	1,66	2,8	4,1	4,9	6,2
19....	7639	0,114	1,71	2,7	3,8	4,9	»
40....	13217	0,300	1,53	2,3	3,1	4,3	3,8
41....	»	0,220	1,23	2,0	2,5	4,5	3,8
43....	»	0,108	0,85	1,60	2,5	3,0	4,1
45....	14176	0,292	1,45	2,3	2,9	3,4	4,6
48....	»	0,217	1,14	1,81	2,6	3,5	4,0
			à $0^m,0059$ de l'orifice.	à $0^m,0145$	à $0^m,0209$	à $0^m,0299$	à $0^m,0402$
75....	9587	0,143	1,35	2,0	2,5	3,6	4,4
72....	9790	0,231	2,2	2,5	3,8	4,2	5,2
71....	9790	0,302	2,6	3,2	4,16	4,25	5,6

On voit que l'accélération est croissante à partir de

l'orifice, pour un même liquide sous une même hauteur [1].

Elle s'approche de la valeur de g à $0^m,048$ de l'orifice pour $\eta = 2800$, mais à cette distance on a encore $\gamma < g$ pour $\eta > 3000$.

Ces résultats pouvaient être prévus d'une manière générale : en effet, lorsqu'une certaine quantité de liquide a franchi l'orifice, elle forme dans le jet un volume déterminé qui est soumis à l'action de la pesanteur, c'est-à-dire d'une force constante, tendant à accroître sa vitesse et, par suite, à diminuer son diamètre; et si les forces intérieures existant dans le liquide sont nulles ou négligeables, le diamètre décroîtra suivant une certaine loi telle qu'on ait

$$\gamma = g.$$

On en verra un exemple dans la partie suivante (p. 487).

Mais si la viscosité du liquide n'est pas négligeable, on ne peut plus avoir $\gamma = g$, parce que la variation du diamètre du jet, ou, si l'on veut, le changement de forme du volume considéré, s'effectue sous l'influence de deux forces de sens contraire, la pesanteur qui est constante, et la force de frottement qui est variable d'un liquide à un autre. On doit donc trouver des valeurs de γ décroissantes lorsque η augmente; c'est bien ce qui a lieu, et l'on se bornera à constater ce fait, l'accélération considérée en elle-même n'ayant qu'un intérêt secondaire pour le sujet dont on s'occupe.

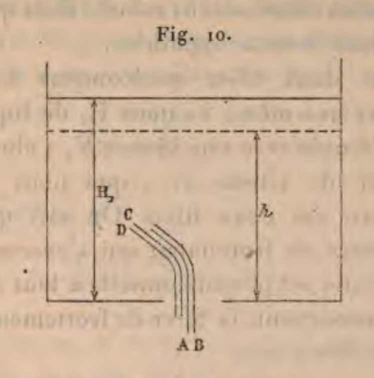
Perte de charge relative à l'écoulement de liquides

---

[1] Sur ces nombres, il y en a quatre qui ne sont pas dans le sens voulu; pour qu'ils y fussent, il suffirait de prendre les vitesses sur les courbes (*fig.* 4 et 5), au lieu de prendre les points qui s'écartent un peu de ces courbes. Il est aisé de voir que, pour des vitesses connues à $\frac{1}{100}$ près, l'accélération peut n'être approchée qu'à $\frac{1}{10}$ près, par exemple

visqueux par un orifice en mince paroi. — Considérons un liquide visqueux qui s'écoule avec une vitesse V_1 sous la hauteur H_1 (*fig.* 10); s'il était dénué de frot-

Fig. 10.



tement interne, il suffirait de lui donner une hauteur $h = \frac{V_1^2}{2g}$ plus petite que H_1, pour qu'il s'écoule avec la vitesse V_1; la pression de la couche de hauteur $H_1 - h$ n'est donc nécessaire, pour obtenir la vitesse V_1, que si le liquide est visqueux, et, dans ce cas, elle ne sert pas à accroître sa vitesse; elle représente, si l'on veut, une perte de charge due au frottement interne du liquide; h peut toujours être calculé numériquement puisque l'expérience donne V_1 et, par suite, on obtiendra pour chaque valeur de V_1 la valeur correspondante de $H_1 - h$.

Cherchons, d'autre part, à évaluer théoriquement le travail absorbé par le frottement interne du liquide. Supposons que l'écoulement se fasse avec une accélération sensible, c'est-à-dire que, à l'intérieur du vase, les molécules convergent vers l'orifice avec une vitesse croissante sur chacun des filets liquides. On ne connaît pas la loi suivant laquelle la vitesse varie le long d'un filet ou d'un filet à l'autre; la vitesse d'une molécule doit être une certaine fonction de ses coordonnées. Nous supposerons que l'écoulement reste semblable à lui-même, c'est-à-d

que la distribution des vitesses à l'intérieur du vase soit la même pour des liquides de viscosité différente sous une même hauteur, ou pour un même liquide sous différentes hauteurs, et nous examinerons ensuite dans quelle mesure l'expérience justifie cette hypothèse.

Considérons deux filets quelconques A, B contigus (*fig.* 10); pour une même hauteur H_1 de liquide dans le vase, le jet s'écoule avec une vitesse V_1 : alors A et B ont une différence de vitesse dv_1, que nous supposerons constante entre ces deux filets. On sait que, pour les liquides, la force de frottement qui s'exerce entre deux couches contiguës est proportionnelle à leur différence de vitesse; par conséquent, la force de frottement f_1 relative aux filets considérés sera

$$(1) \qquad f_1 = m\,dv_1,$$

m étant une constante proportionnelle à la viscosité η du liquide.

Pour deux autres filets contigus C et D, entre lesquels il y a au même instant une différence de vitesse dv'_1, on aura de même

$$(2) \qquad f'_1 = m\,dv'_1,$$

et ainsi de suite, dv_1 et dv'_1 étant relatifs à un écoulement de vitesse V_1.

Supposons maintenant que, la hauteur du liquide dans le vase étant H_2, le jet s'écoule avec une vitesse V_2 et désignons par l'indice 2 les quantités relatives à cet écoulement.

Soit dv_2 la différence de vitesse entre les filets A et B, dv'_2 celle qui existe entre C et D : les forces de frottement seront respectivement

$$(3) \qquad f_2 = m\,dv_2,$$

$$(4) \qquad f'_2 = m\,dv'_2.$$

Introduisons maintenant l'hypothèse de la similitude des écoulements de vitesse V_1 et V_2; elle consiste à admettre que les différences de vitesse dv_1, dv_2,... entre deux mêmes filets consécutifs sont respectivement proportionnelles aux valeurs V_1, V_2,... que prend successivement la vitesse du jet pour des hauteurs H_1, H_2,..., c'est-à-dire que l'on a pour les filets A et B

$$(5) \qquad \frac{dv_1}{V_1} = \frac{dv_2}{V_2} = \ldots = n,$$

et pour les filets C, D

$$(6) \qquad \frac{dv'_1}{V_1} = \frac{dv'_2}{V_2} = \ldots = n',$$

et ainsi de suite, n, n' étant des constantes qui ne dépendent que de la situation des filets correspondants.

Dès lors la force totale de frottement relative à un écoulement caractérisé par une vitesse V_1 du jet sera

$$(7) \quad f_1 + f'_1 + \ldots = m\,dv_1 + m\,dv'_1 + \ldots = mnV_1 + mn'V_1 + \ldots$$

Chacun des filets fait passer dans le jet des volumes de liquide du_1, du'_1,... dans l'unité de temps. Par conséquent le travail du frottement sur chacun de ces filets sera $f_1\,du_1$, $f'_1\,du'_1$,... et le travail total relatif à un écoulement de vitesse V_1 sera

$$(8) \quad \begin{cases} f_1\,du_1 + f'_1\,du'_1 + \ldots = m\,dv_1\,du_1 + m\,dv'_1\,du'_1 + \ldots \\ \qquad\qquad = mnV_1\,du_1 + mn'V_1\,du'_1 + \ldots \end{cases}$$

$$(9) \quad f_1\,du_1 + f'_1\,du'_1 + \ldots = m\,V_1(n\,du_1 + n'\,du'_1 + \ldots).$$

Mais chaque filet débite un volume dont la valeur est une fraction déterminée p du volume total U_1 et qui ne dépend que de sa situation caractérisée par n, n', ... On peut donc poser, p, p',... étant des constantes,

$$n\,du_1 = p\,U_1, \qquad n'\,du'_1 = p'\,U_1.$$

La relation (9) s'écrira donc

$$(10)\quad f_1\,du_1 + f'_1\,du'_1 + \ldots = m\,V_1 U_1 (p + p' + \ldots) = m\,V_1 U_1 P_1,$$

en posant $\Sigma p = P_1$.

Lorsque l'écoulement prendra une vitesse V_2, on trouverait de même que le travail total dû au frottement interne a pour expression

$$(11)\qquad f_2\,du_2 + f'_2\,du'_2 + \ldots = m V_2 U_2 P_1.$$

Si l'on supprime les indices devenus désormais inutiles, on voit que le travail interne total, relatif à un écoulement où le jet prend une vitesse V en débitant un volume U de liquide, a pour expression

$$\Sigma f\,du = \mathfrak{T} = m P \times VU.$$

On peut, pour abréger, réunir les deux constantes en une seule et poser $mP = K$, K étant proportionnel au coefficient de frottement intérieur du liquide.

On aura alors

$$(12)\qquad \mathfrak{T} = KVU.$$

Ce travail interne est fourni par le travail de la pression correspondant à la hauteur du liquide et appliquée au volume U, ou plutôt par une partie de cette pression.

Considérons en effet la hauteur totale H du liquide dans le vase : si le fluide est dénué de frottement interne, le travail total relatif à l'écoulement de vitesse V' qui débite un volume U a pour expression

$$H\delta U = \tfrac{1}{2} MV'^2 = \frac{1}{2}\frac{U\delta}{g} V'^2,$$

δ étant la densité par rapport à l'eau; le jet prend une vitesse V' due à la hauteur H

$$(13)\qquad H = \frac{V'^2}{2g} \quad \text{ou} \quad V' = \sqrt{2gH};$$

c'est la règle de Torricelli.

Mais, si le liquide est visqueux ([1]), le même travail total $H\delta U$ est employé à fournir le travail interne (12) KVU et à communiquer à l'écoulement une force vive égale à $\frac{1}{2}\frac{U\delta}{g}V^2$, la vitesse V étant nécessairement plus petite que V'. On a donc

$$H\delta U = KVU + \frac{1}{2}\frac{U\delta}{g}V^2,$$

ou

$$H\delta = KV + \frac{V^2}{2g}\delta. \qquad (14)$$

Posons

$$\frac{V^2}{2g} = h;$$

h est la hauteur qui suffirait à donner au jet la vitesse V si le liquide n'était pas visqueux. Avec cette notation, la relation (14) s'écrira

$$\frac{(H-h)\delta}{V} = K. \qquad (15)$$

Telle est l'expression à laquelle nous conduit notre hypothèse.

Le Tableau suivant contient les valeurs de K, calculées par cette formule, d'après les résultats précédemment trouvés :

H indique la hauteur totale du liquide dans le vase. V_0 est la vitesse à l'orifice extraite du Tableau général (p. 99 et 100), dont la connaissance permet en outre de calculer $h = \frac{V_0^2}{2g}$.

Prenant les valeurs moyennes de K (cinquième co-

([1]) Nous supposons pour plus de simplicité que la densité du liquide est la même qu'il soit visqueux ou non, cas d'ailleurs réalisable pratiquement. Alors $H\delta$ représente la même pression pour un liquide dénué ou non de frottement interne.

lonne), on a calculé le rapport $\frac{K}{\eta}$ (sixième colonne), qui doit être constant si, comme on l'a supposé, K est proportionnel à la viscosité du liquide.

N° du cliché	Hauteur du liquide au-dessus de l'orifice H.	Vitesse à l'orifice V_0.	$\frac{(H-h)\delta}{V_0}=K$.	Valeur moyenne de K.	$\frac{K}{\eta}$.	Viscosité η.	Densi[té] δ.
	m	m			0,000		
26...	0,277	1,638	0,1156				
28...	0,198	1,327	0,1102	0,1120	1975	567	1,35
29...	0,101	0,854	0,1103				
21...	0,273	1,605	0,1194	0,1142	1965	581	»
23...	0,080	0,690	0,1090				
51...	0,267	1,278	0,1960				
55...	0,243	1,180	0,1974	0,1952	2101	929	1,35
58...	0,1035	0,600	0,1921				
34...	0,246	1,050	0,2469				
36...	0,199	0,875	0,2497	0,2448	2260	1083	1,36
38...	0,104	0,520	0,2377				
31...	0,188	0,842	0,2464	0,2464	2196	1122	»
64...	0,219	0,442	0,6485				
67...	0,169	0,352	0,6334	0,6407	2287	2801	1,37
69...	0,114	0,238	0,6401				
19...	0,114	0,104	1,5217	1,5217 (1)	1992 (1)	7639	1,39
18...	0,094	0,092	1,4186	1,4186 (1)	1966 (1)	7214	»
71...	0,302	0,1752	2,389				
72...	0,231	0,1326	2,417	2,408	2486	9688	1,39
75...	0,143	0,082	2,418				
40...	0,300	0,134	3,1292				
41...	0,220	0,101	3,0467	3,205	2425	13217	1,40
43...	0,108	0,044	3,4392				
45...	0,292	0,120	3,4026	3,4075	2404	14176	»
48...	0,217	0,089	3,4125				

(1) Pour les résultats des expériences 19 et 18, *voir* la p. 466.

Si l'on considère les nombres de la quatrième colonne, on voit que, d'une manière générale, ils sont constants pour un même liquide sous différentes hauteurs : ainsi l'approximation atteinte dans la constance de K est d'environ :

Exacte pour les nos		28-29.........	La hauteur a varié d'environ 2 fois sa valeur.	
$\frac{1}{197}$	»	51-55.........	$\frac{1}{10}$	»
$\frac{1}{80}$	»	34-36.........	$\frac{1}{4}$	»
$\frac{1}{80}$	»	36-31.........	$\frac{1}{18}$	»
$\frac{1}{80}$	»	64-69.........	2	»
$\frac{1}{40}$	»	40-41.........	$\frac{1}{4}$	»
$\frac{1}{340}$	»	45-48.........	$\frac{1}{3}$	»
$\frac{1}{80}$	»	71-75.........	2	»
$\frac{1}{110}$	»	29-23 (à peu près même viscosité.)	$\frac{1}{5}$	»

Si l'on tient compte de toutes les expériences, la hauteur a varié dans le rapport de 1 à 3; K est constant en moyenne à $\frac{1}{28}$ près.

Les nos 40 à 43, relatifs à un liquide dont la viscosite est plus de 13000, accusent une augmentation de $\frac{1}{10}$ dans la valeur de K, lorsque la hauteur passe de $0^m,300$ à $0^m,108$; le travail interne tendrait donc à augmenter dans le même rapport.

Examinons les résultats inscrits dans la dernière colonne, en négligeant les expériences 18 et 19, qui ont été faites dans des conditions spéciales dont nous parlerons plus loin (p. 466).

Le rapport $\frac{K}{\eta}$ n'est constant qu'à $\frac{1}{5}$ près ; mais on observera que la viscosité croît dans les limites assez étendues de 560 à 14000, c'est-à-dire de 1 à 25. Dans cet intervalle, $\frac{K}{\eta}$ croît lentement, mais d'une manière continue [si l'on excepte les nos 71-75, obtenus avec une glu-

cose de fabrication différente [1], et l'expérience n° 31] : d'après cela, K croît plus vite que η ; en d'autres termes, le travail intérieur absorbé par l'écoulement de liquides de viscosité de plus en plus forte paraît augmenter un peu plus vite que la viscosité. Le sens dans lequel K varie avec η se dégage assez nettement des expériences; mais il serait prématuré d'en tirer des conclusions plus précises; car, lorsqu'on passe d'un liquide à un autre, la densité varie, et l'on ne sait pas quelle est l'influence de la densité sur l'arrangement des filets à l'intérieur du vase, c'est-à-dire sur le mécanisme de l'écoulement.

Revenons maintenant aux expériences n°s 18 et 19. On a vu qu'au moment où l'on ouvre le réservoir le jet de glucose ne se détache pas nettement du périmètre de l'orifice; avant de trouver l'artifice très simple qui obvie à cet inconvénient, j'ai employé divers procédés, et en particulier le suivant : le vase étant fermé, avant de le remplir de glucose, je versais sur l'orifice une large goutte de chloroforme d'environ 5^{cm} de diamètre, destinée à empêcher momentanément la glucose de mouiller l'orifice et à remplir la cavité ABCD (*fig.* 1). Je pensais qu'au moment où, voulant faire une expérience, j'ouvrirais le réservoir, la goutte de chloroforme s'écoulerait et que la glucose passerait à sa suite en se détachant avec netteté des bords de l'orifice : en effet, le jet s'écoule normalement, mais la goutte de chloroforme reste tout autour de l'orifice jusqu'à ce qu'il n'y ait presque plus de glucose (viscosité 7000). C'est dans ces conditions qu'ont été faites les expériences n°s 18 et 19 ; dès lors le frottement intérieur du liquide sur lui-même doit avoir diminué; en effet, si la glucose est en contact avec le fond du vase, il y a une couche A de glucose immobilisée par la paroi, ce

---

[1] Les glucoses du commerce contiennent des impuretés en proportion variable, notamment de la dextrine.

qui introduit une certaine différence de vitesse D entre cette couche A et les suivantes, et, par suite, un certain frottement.

Mais si A (¹) glisse librement sur la surface de chloroforme qu'elle ne mouille pas, la différence de vitesse D aura diminué ; il en est de même du frottement. Il doit en résulter une diminution dans la valeur de K, c'est-à-dire une diminution du rapport $\frac{K}{\eta}$: on voit, en effet, que, pour les nos 18 et 19, $\frac{K}{\eta}$ devrait être égal à environ 0,0002300 si l'écoulement avait lieu dans les conditions des autres numéros ; mais on trouve 0,000196 et 0,000199, le travail interne a diminué d'environ $\frac{1}{7}$: il est le même que si la viscosité, au lieu de 7400, eût été de 567 (nos 26, 28, 29), c'est-à-dire 13 fois plus faible.

Cette remarque ne m'a pas semblé inutile, car les deux expériences en question n'ont pas été faites avec l'idée préconçue que la présence du chloroforme modifierait l'écoulement.

En résumé, si l'on se reporte aux indications que nous avons successivement mises en évidence d'après le dernier Tableau, on pourra admettre que l'écoulement d'un liquide visqueux se fait dans les conditions suivantes :

Le travail total $HU\delta$ de la pression correspondant à la hauteur $H\delta$ se dépense de deux manières distinctes : une partie a pour effet de communiquer à une masse $\frac{U\delta}{g}$ une vitesse V et, par suite, une force vive $\frac{1}{2}\frac{U\delta}{g}V^2$; le reste fournit le travail interne relatif au frottement du liquide sur lui-même.

Pour évaluer ce travail, nous avons dû supposer que la distribution des vitesses à l'intérieur du vase est indépen-

(¹) Il est d'ailleurs possible qu'une gaine extrêmement mince de chloroforme s'écoule le long de la surface extérieure du jet.

dante de la pression et de la viscosité ; dans cette hypothèse, le travail interne relatif à l'écoulement d'un volume U a pour expression KVU, K étant une constante proportionnelle à la viscosité. L'expérience confirme cette manière de voir, lorsque les pressions et les viscosités ne sont pas très différentes.

Cette conclusion est moins exacte lorsque l'on considère les liquides qui figurent aux deux extrémités de l'échelle des viscosités (567 à 14000) : par exemple, pour une viscosité de 13000 et au-dessus, le travail interne augmente de $\frac{1}{10}$ environ, lorsque la pression devient trois fois plus petite ; de plus, dans toute l'étendue de l'échelle, le travail croît un peu plus vite que la viscosité.

Il en résulte que la distribution des vitesses n'est pas rigoureusement indépendante de la pression et de la viscosité ; si elle l'était, les trajectoires que suivent les molécules pour arriver à l'orifice devraient être les mêmes pour des liquides très différents ; or on verra plus loin (p. 489) que ces trajectoires se modifient peu à peu, de sorte que l'on peut être surpris que l'expérience confirme notre hypothèse, même approximativement. Cette contradiction apparente sera expliquée si l'on admet que la distribution des vitesses varie graduellement de manière à dépenser dans chaque cas le moins de travail possible : les valeurs de ces minima successifs pourront être alors très peu différentes.

MESURES DE DÉPENSE ET DE FORME RELATIVES A DES LIQUIDES VISQUEUX.

Au commencement du précédent Mémoire, on a vu que les recherches qui concernent l'écoulement des fluides par des orifices en mince paroi ont été faites en mesurant le volume écoulé dans un temps donné; les expériences ont été, pour la plupart, relatives à l'eau; un petit

nombre concerne des liquides de très faible viscosité. Il ne sera donc pas inutile d'indiquer les résultats des mesures de dépense que j'ai faites avec des glucoses dont la viscosité est comprise entre 500 et 24000 fois celle de l'eau.

Mesures de dépense. — J'ai employé, pour ces expériences, le vase à écoulement qui m'avait précédemment servi (*fig.* 22, p. 339). On place au-dessous du récipient un support articulé de manière à permettre d'introduire rapidement sous le jet un verre taré à l'avance ; au moment voulu, on amène vivement sous l'orifice le verre dans lequel le liquide est recueilli : on mesure à l'aide d'un chronomètre la durée de l'écoulement. On pèse le verre plein de liquide, dont la densité est d'ailleurs connue ; on en déduit le volume écoulé dans l'unité de temps. On note la température.

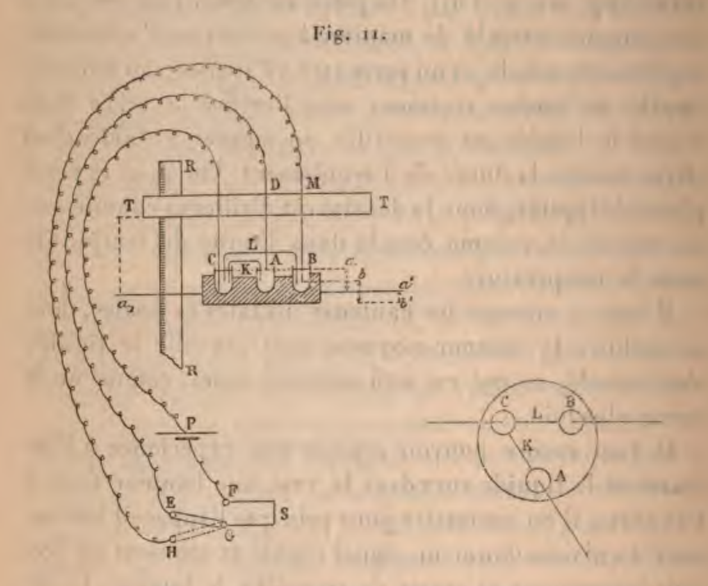
Il reste à mesurer les hauteurs initiales et finales, dont on déduira la hauteur moyenne sous laquelle le liquide s'est écoulé, ce qui est suffisamment exact, comme on le verra plus loin.

Il faut encore pouvoir répéter une expérience à l'instant où le liquide aura dans le vase une hauteur fixée à l'avance ; il est nécessaire pour cela que l'appareil indicateur du niveau donne un signal rapide au moment où l'on doit commencer et cesser de recueillir le liquide. Ce signal s'obtient aisément au moyen d'une sonnerie électrique ordinaire dans laquelle on supprime le ressort destiné à fermer le circuit et qui est placée de manière que le trembleur soit horizontal et tende à se détacher de l'électro-aimant sous l'action de son propre poids et d'un ressort isolé ; un interrupteur mû automatiquement par le liquide, et une pile, complètent le circuit de la sonnerie, qui est fermé avant l'expérience ; l'opérateur amène à la main le trembleur vers l'électro-aimant contre lequel l'aimantation le retient ; lorsque le courant est

rompu, le trembleur se détache et frappe le timbre; à ce moment le niveau du liquide est à une hauteur déterminée d'avance au moyen de la disposition suivante.

On place sur le liquide un flotteur formé d'un large bouchon plat en liège muni de trois godets A, B, C pleins de mercure, dont le niveau AB sera supposé le même pour plus de simplicité ([1]). Le schéma ci-contre (*fig.* 11) permet

Fig. 11.



de suivre aisément le jeu de l'appareil. Il comprend deux circuits distincts : dans le premier le courant de la pile P passe de C en A par le cavalier CKA, fixé au flotteur; il arrive par le fil D à l'interrupteur EG, passe dans la sonnerie S et revient par FP à la pile. Dans le deuxième circuit le courant passe encore de P en C, arrive en B par le cavalier CLB fixé au flotteur, continue par le fil MH et

([1]) Cela s'obtiendrait facilement en remplaçant les deux godets séparés A, B par un petit tube en U.

l'interrupteur auquel on a donné la position HG figurée en pointillé, et aboutit enfin à la sonnerie et à la pile en GFP [1].

Si l'interrupteur est fermé en GE, le courant sera rompu lorsque la pointe fixe D sort du mercure par suite de la descente du flotteur ; le niveau du liquide est alors en $a'a_1$, à une distance aa' au-dessous de la pointe D ; à ce moment on entend le signal de la sonnerie et l'on commence à recueillir le liquide qui s'écoule.

On pousse immédiatement l'interrupteur en GH, ce qui ferme le deuxième circuit ; on ramène le trembleur au contact de l'électro-aimant de la sonnerie. Lorsque la pointe fixe M sort du mercure, le courant est rompu, le niveau du liquide dans le grand vase est en b' à une distance bb' au-dessous de M ; le signal fonctionne et l'on cesse rapidement de recueillir le liquide.

Entre les deux signaux, le niveau a varié d'une hauteur $a'b' = ab$ qui est la distance verticale des deux pointes fixes D, M, constante pour un même appareil et qui a été de 2^{mm} pour le mien.

La traverse isolante TT, qui porte les pointes fixes C, D, M, se meut le long d'une règle RR divisée en millimètres et placée verticalement dans le vase à écoulement : lorsque la pointe D affleure le mercure, la distance a_1T est constante ; la hauteur h du liquide au début de l'expérience sera donc donnée par le nombre de millimètres lu en T sur la règle, diminué de a_1T, et la hauteur moyenne H sera

$$H = h - \frac{ab}{2}.$$

---

(1) Il est utile, dans la construction du flotteur, de former les extrémités des pointes C, D, M avec des fils de platine soudés à des tubes de verre dont ils dépassent à peine l'extrémité ; les fils qui plongent constamment dans le mercure sont en fer afin que le mercure conserve sa fluidité.

On peut mesurer directement la longueur *ab* sur l'appareil lui-même, en amenant successivement les pointes M et D au contact du mercure des godets correspondants, et en relevant chaque fois la position de la traverse TT sur la règle R. La différence des lectures donne évidemment la distance *ab*; en répétant plusieurs fois cette opération, on trouve des mesures qui concordent entre elles à moins de $0^{mm},5$ près, ce qui est suffisant pour le cas qui nous occupe.

J'ai d'abord fait plusieurs mesures de dépense dans des conditions aussi identiques que possible pour m'assurer du fonctionnement de l'appareil. Je citerai seulement les suivantes faites avec de la glucose n° 4.

Numéro de l'expérience.	Température.	Hauteur du liquide au-dessus de l'orifice.	Poids du liquide écoulé.	Durée de l'écoulement.	Volume du liquide écoulé.
	o	cm	gr	s	cc
9...........	16,0	16,5	329	26,3	9,15
10...........	»	»	354	28,0	9,24
11...........	»	»	369	29,4	9,19
16...........	16,7	10,5	378	44,3	6,23
17...........	»	»	364	42,8	6,22
18...........	»	»	342	40,3	6,20

On voit dans la dernière colonne que chacune de ces expériences répétée trois fois conduit à des résultats concordants ([1]).

Je citerai maintenant les résultats des expériences que j'ai faites pour un même liquide sous différentes hauteurs et pour des liquides dont la viscosité a varié de 600 à 24000, soit de 1 à 40.

([1]) Chaque série d'expériences relative à un même liquide comprend des mesures de dépense correspondant à 4 ou 5 hauteurs différentes : si une même série dure peu de temps, la température, et par suite la viscosité du liquide, variera peu; il faut donc être assez sûr de chaque expérience isolée pour n'avoir pas à la répéter.

Numéro de l'expérience.	Numéro de la glucose.	Température.	Viscosité η.	Hauteur du liquide au-dessus de l'orifice H.	Volume écoulé par seconde Q.	Rapport de la hauteur au volume $K = \frac{H}{Q}$.	Rapport moyen $\frac{H}{Q}$.	$\frac{\frac{\eta}{H\delta}}{Q} = N$.
		°		cm	cc			
60	1	14,7	637	24,8	31,87	0,778	»	»
61	»	»	»	19,8	27,50	0,720	»	»
62	»	»	»	14,8	21,47	0,689	»	»
63	»	»	»	10,3	16,65	0,619	»	»
64	»	»	»	4,8	9,3	0,516	»	»
40	1	11,85	807	24,8	30,1	0,824	»	»
41	»	»	»	19,8	25,9	0,764	»	»
42	»	»	»	14,8	20,1	0,736	»	»
43	»	12,05	783	10,3	15,9	0,648	»	»
44	»	12,15	»	4,8	7,79	0,616	»	»
1, 0	4	16,6	2168	20,5	12,5	1,64		
16, 17, 18	»	16,5	»	10,5	6,22	1,68	1,66	954
20	»	16,6	»	8,5	5,13	1,66		
65, 66	4	13,65	2946	14,9	5,81	2,56		
67, 68	»	13,9	2899	10,3	4,11	2,51	2,54	832
69	»	14,3	2755	4,9	1,94	2,53		

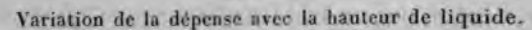
Numéro de l'expérience.	Numéro de la glucose.	Tempér.	Viscosité η.	Hauteur du liquide au-dessus de l'orifice H.	Volume écoulé par seconde Q.	Rapport de la hauteur au volume $K = \frac{H}{Q}$.	Rapport moyen $\frac{H}{Q}$.	$\frac{\eta}{\frac{H\delta}{Q}} = N$.
		°		cm	cc			
35	4	11,5		17,8	5,34	3,33		
36	»	11,6		15,3	4,59	3,33		
37	»	11,7	3823	10,8	3,40	3,18	3,31	842
38	»	11,9		7,8	2,41	3,24		
39	»	12,3		4,8	1,38	3,48		
102	6	16,4		23,4	3,084	7,59		
103	»	16,4		20,9	2,703	7,73		
104	»	16,5	10580	14,9	2,037	7,31	7,37	1031
105	»	16,3		10,3	1,446	7,12		
106	»	15,8		4,9	0,688	7,12		
107	6	15,6		20,9	2,671	7,83		
108	»	»		14,9	1,862	8,00		
109	»	»	11240	10,3	1,376	7,48	7,7	1048
110	»	»		4,9	0,659	7,44		
99	7	14,0		11,87	0,707	16,79		
100	»	14,1	23480	8,87	0,554	16,01	16,8	995
101	»	14,3		5,87	0,348	16,87		

Si l'on compare entre eux les nombres des cinquième et sixième colonnes, on voit immédiatement que, pour des viscosités comprises entre 2000 et 24000, la dépense Q est proportionnelle à la hauteur H. J'ai en conséquence calculé le terme $\frac{H}{Q}$ dont les valeurs sont inscrites dans la septième colonne. Quand la viscosité est inférieure ou égale à 800, ce qui est le cas des dix premières expériences, $\frac{H}{Q}$ décroît avec H de $\frac{1}{6}$ environ, c'est-à-dire que le volume écoulé varie moins rapidement que la hauteur; cela pouvait être prévu, car ces liquides forment une transition continue entre l'eau, pour laquelle la dépense est proportionnelle à la racine carrée de la hauteur, et les corps notablement visqueux, pour lesquels la dépense est proportionnelle à la hauteur; ce dernier résultat se vérifie en effet par l'inspection des nombres de la septième colonne : à partir d'une viscosité égale à 2168, le rapport $\frac{H}{Q}$ est sensiblement constant.

Les courbes qui représentent chaque groupe d'expériences sont réunies sur la *fig.* 12, et construites à une même échelle; on a pris les hauteurs (en centimètres) comme abscisses et comme ordonnées les volumes écoulés en centimètres cubes par seconde; les deux courbes A, B montrent le passage de la loi de Torricelli à la loi de proportionnalité à la hauteur; les autres sont des droites dont le coefficient angulaire diminue lorsque la viscosité augmente.

Pour voir si cette loi se vérifie dans d'autres conditions, j'ai fait des mesures de dépense avec un orifice de $0^{m},004$ de diamètre, percé dans une plaque de laiton sur laquelle on a mastiqué un vase cylindrique de $0^{m},20$ de diamètre. Le liquide employé dans ces expériences est de la glucose n° 4, dont la viscosité est environ 2900, à des températures voisines de 14°. Je citerai les résultats d'une des séries dans laquelle la température a le moins varié.

Fig. 12.



Variation de la dépense avec la hauteur de liquide.

Hauteur de liquide en centimètres.

Légende. — A, d'après les expériences 60, 61, 62, 63, 64. — B, d'après les ex riences 40, 41, 42, 43, 44. — C, d'après les expériences (0, 1), (16, 17, 18), (D. d'après les expériences (65, 66), (67, 68), 69. — E, d'après les expérien 35, 36, 37, 38, 39. — F, d'après les expériences 102, 103, 104, 105, 106. — d'après les expériences 107, 108, 109, 110. — H, d'après les expériences 100, 101.

Récipient de 20^{cm} *de diamètre. Orifice de* $0^{cm},4$ *de diamètre.*

Numéro de l'expérience.	Température.	Hauteur du liquide au-dessus de l'orifice H.	Volume écoulé par seconde Q.	$\frac{H}{Q}$.
	°	cm	cc	
94...	13,7	24,8	2,24	11,0
95...	13,8	19,8	1,82	10,9
96...	14,0	14,8	1,39	10,6
97...	14,3	9,9	0,96	10,3
98...	14,7	4,8	0,49	9,8

Les valeurs du rapport $\frac{H}{Q}$ peuvent être considérées comme à peu près constantes, si l'on remarque le sens dans lequel la température a varié : en effet, du n° 94 au n° 98, la température s'élève, ce qui, en diminuant la viscosité du liquide, fait croître le volume écoulé ; à un faible accroissement de Q doit correspondre une diminution lente de $\frac{H}{Q}$; c'est bien ce qui a lieu (¹).

La dépense est donc, comme précédemment, proportionnelle à la hauteur. Même conclusion pour un orifice de $3^{mm},10$ de diamètre ; je ne transcris pas les nombres pour ne pas multiplier inutilement les citations ; la seule particularité à noter à propos de cette dernière expérience, faite avec la même glucose, à la température de 16° environ, c'est que l'écoulement cesse lorsque la hauteur du liquide dans le vase est réduite à $0^{m},05$ environ ; la pression correspondante ne suffit plus pour vaincre le frottement in-

(¹) Lorsque des glucoses notablement visqueuses, primitivement à la température ambiante, s'écoulent à travers nos orifices en mince paroi (mesures de vitesse ou de dépense), on observe que la température du liquide contenu dans le vase s'élève du commencement à la fin de l'écoulement. L'effet contraire ne se produit que très rarement et par suite d'un abaissement accidentel de la température extérieure.

terne du liquide nécessaire à la formation du jet. Alors l'écoulement se fait par gouttes successives qui se détachent en s'effilant sur une longueur de $0^m,20$ environ.

En présence de ces résultats, on est conduit à chercher, dans les expériences connues sur l'écoulement des liquides, quelles sont les circonstances dans lesquelles la dépense est proportionnelle à la hauteur; l'écoulement par les tubes capillaires suit cette loi. On sait que la constante K de la formule de Poiseuille est inversement proportionnelle au coefficient de frottement intérieur η du liquide employé. Bien que dans les deux cas que nous considérons l'écoulement eût lieu dans des conditions différentes, on s'est laissé guider par l'analogie qu'établit entre eux la proportionnalité de la dépense à la hauteur, et l'on a calculé le rapport de la viscosité η à la valeur moyenne du coefficient $\frac{H}{Q}$ inscrit dans la huitième colonne du Tableau (p. 473-474). En effet, en ne considérant que le volume et la hauteur H de liquide ou la hauteur d'eau correspondante $H\delta$, la loi de Poiseuille peut s'écrire

$$Q = KH\delta = \frac{N}{\eta} H\delta,$$

N étant une constante et δ la densité. On doit donc avoir

$$\frac{\eta}{\frac{H\delta}{Q}} = N.$$

La valeur de N est inscrite dans la dernière colonne; on l'a calculée pour des liquides ayant une viscosité comprise entre 2000 et 24000 (soit 1 à 12). Elle présente des écarts de $\frac{1}{9}$ environ; la moyenne des nombres est $N = 950$.

On peut donc admettre, mais seulement comme un fait donnant une première vue d'ensemble sur les résultats, que, pour une même hauteur, le volume écoulé varie en raison inverse de la viscosité.

Les nombres transcrits dans le Tableau des pages 473-474, pris en totalité, sont relatifs à des liquides dont la viscosité varie de 600 à 24000 et permettent de suivre dans ces limites, plus étendues que les précédentes, la variation de la dépense avec la viscosité. J'ai construit (*fig.* 13) deux courbes qui représentent la marche du phénomène, l'une pour une hauteur de glucose de $0^m,103$, l'autre pour une hauteur de $0^m,198$ (1), en prenant comme abscisse la viscosité et comme ordonnée la dépense en centimètres cubes par seconde.

Forme du jet. — Nous ne nous proposons pas d'insister longuement sur les conclusions auxquelles peut conduire la mesure des diamètres du jet : cette méthode, appliquée au sujet qui nous occupe, ne nous paraît pas assez sensible pour en tirer autre chose que des indications générales ; mais, à ce point de vue, elle n'est certainement pas négligeable.

Vitesse moyenne. — On peut déduire des mesures de dépense la vitesse moyenne dans une section déterminée du jet si l'on connaît le diamètre de cette section. Comme j'ai déterminé précédemment par une méthode distincte de celle-ci la vitesse suivant l'axe de la veine, on pourra comparer entre elles les vitesses moyennes et axiales et avoir une idée de l'ordre de grandeur de leur différence.

On obtient aisément la forme du jet en le photographiant ; l'emploi de la lumière électrique et des plaques très rapides réduit assez le temps de pose pour que la hauteur ne varie pendant l'opération que de 1^{mm} à 2^{mm}, suivant la viscosité du liquide, ce qui est négligeable dans les conditions où les expériences ont été faites.

L'appareil photographique étant convenablement j

(1) Le Tableau (p. 473-474) donne la dépense correspond deux valeurs de H pour la majeure partie des expérience autres, on a relevé la dépense sur les courbes (*fig.* 12).

on commencé par faire une mesure de dépense, puis on prend immédiatement l'image du jet; on continue ainsi de

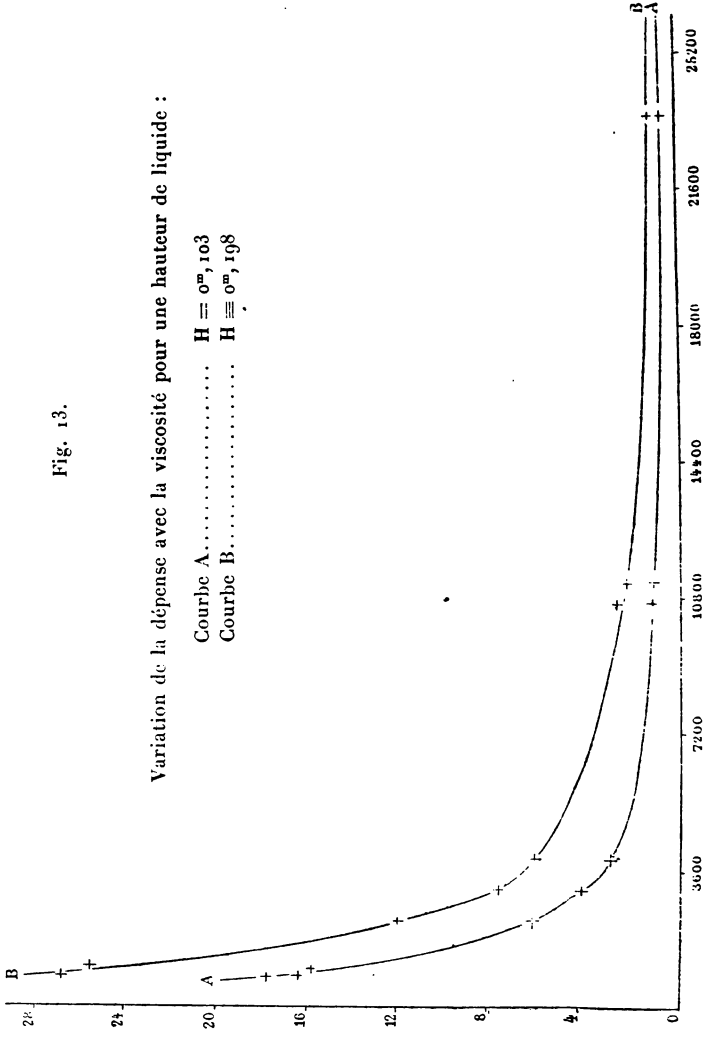


Fig. 13.

manière à obtenir les deux résultats sans que la température, et par suite la viscosité du liquide, ait varié. Telle

est la marche suivie lors des expériences précédentes (Tableau p. 473-474); toutefois, on s'est borné, en général, à faire deux photographies pour un liquide de viscosité donnée.

Le cliché obtenu (*fig.* 14) est mesuré au moyen du comparateur (*fig.* 18, p. 327). Pour évaluer les diamètres à des distances connues à partir de l'orifice, on prend comme repère une lame de verre A, divisée en millimètres; elle est placée sur un support mobile autour d'un axe vertical fixé à l'une des consoles sur lesquelles repose le vase à écoulement; on amène, avant chaque expérience, cette lame contre le jet, dans une position déterminée par un arrêt; son image se forme sur le cliché en même temps que celle de la veine liquide, comme on le voit sur la figure. On a déterminé une fois pour toutes la distance réelle de l'angle supérieur du verre à l'orifice ($6^{mm},5$): par conséquent, le sommet de cet angle forme sur la photographie un repère A situé à une distance connue de l'orifice, que l'on peut prendre comme origine des mesures.

De plus, l'image de cette lame, divisée en millimètres, se trouvant sur tous les clichés, permet d'évaluer pour chacun d'eux le rapport de l'image à l'objet, et par suite de connaître les diamètres réels des différentes sections du jet.

Pour les mesurer, on place le cliché sur le comparateur; on règle le support de manière que l'image du bord de la lame graduée, qui était vertical lors de l'expérience, soit parallèle à la course du microscope qui sert aux pointés. On mesure l'espace l compris entre n divisions de l'image de la lame de verre; on a ainsi le rapport $\rho = \frac{n}{l}$ de l'objet à l'image.

On pointe le repère A et l'on note la division correspondante du micromètre supérieur; on amène l'image du jet dans le champ du microscope et l'on pointe successivement ses bords en déplaçant le chariot inférieur et en no-

tant chaque fois l'indication du micromètre correspondant; la différence des deux lectures (multipliée par ρ) donne le diamètre d'une section horizontale du jet, située à $6^{mm},5$ de l'orifice.

On fait avancer le chariot supérieur d'une quantité λ, par exemple, $\lambda = \frac{5^{mm}}{\rho}$; le micromètre vise alors une section qui est en réalité à 5^{mm} de la précédente, c'est-à-dire $11^{mm},5$ de l'orifice : on mesure comme précédemment son diamètre, et l'on continue ainsi de la même manière; on a réuni dans le Tableau suivant les valeurs des diamètres du jet à différentes distances de l'orifice, et pour des solutions de viscosité croissante.

Distance à l'orifice en millimètres.	Diamètre du jet (en millimètres).					
	$H = 11^{cm},9$. $\eta = 23480$. N° 99.	$H = 5^{cm},9$. $\eta = 23480$. N° 101.	$H = 10^{cm},3$. $\eta = 11240$. N° 109.	$H = 20^{cm},9$. $\eta = 11240$. N° 107.	$H = 18^{cm},1$ $\eta = 4000$ env. N° 23.	$H = 17^{cm},3$ $\eta = 3819$. N° 35.
7...	4,52		4,90	4,76	5,03	4,98
8...	4,24		4,63	4,62	4,95	4,83
10...	3,95	3,55	4,38	4,43	4,80	4,68
12...	3,75	3,29	4,15	4,19	4,58	4,53
17...	3,24	2,77	3,65	3,82	4,23	4,15
22...	2,90	2,45	3,32	3,51	3,95	3,88
27...	2,63	2,16	3,04	3,22	3,73	3,67
32...	2,40	1,97	2,81	3,05	3,56	3,51
42...	2,05	1,64	2,44	2,69	3,24	3,17

H est la hauteur du liquide au-dessus de l'orifice dont le diamètre est toujours égal à $5^{mm},76$ (orifice en platine.)

Si l'on considère l'ensemble des résultats relatifs à une distance égale ou supérieure à 10^{mm} de l'orifice, on voit que, pour un liquide de viscosité donnée, la plus faible valeur du diamètre mesuré dans une même section est relative à la plus petite pression.

Lorsque la viscosité varie, la comparaison des diamètres à une même distance de l'orifice et à des pressions voisines (nos 99 et 109, nos 107 et 23) montre que c'est au

liquide le moins visqueux qu'appartient le plus grand diamètre. On verra ultérieurement que c'est le contraire lorsque l'on mesure le diamètre très près de la naissance de la veine.

Enfin, on a réuni sur la *fig.* 15 des jets de glucose

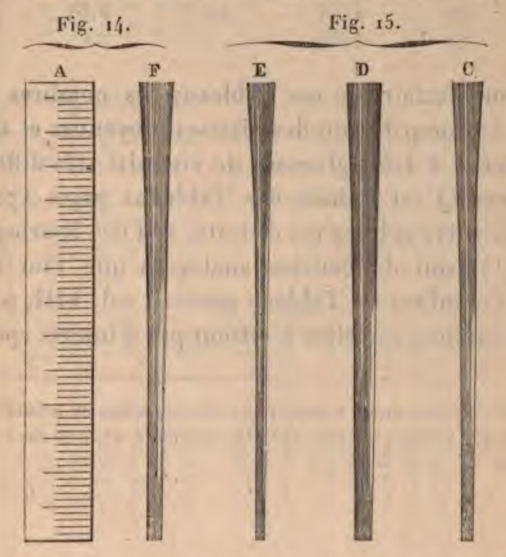


Fig. 14. Fig. 15.

dont les diamètres sont inscrits dans le précédent Tableau, de même que celui de la *fig.* 14 (F, expérience n° 107; E, n° 101; D, n° 35; C, n° 109), on voit ainsi, en comparant ces quatre jets issus du même orifice, la différence d'aspect due aux variations de diamètre signalées.

Indiquons encore quelques mesures analogues que l'on va utiliser plus loin.

Distance à l'orifice.	N° 41. $\eta=807$ $H=19^{cm},8$	N° 43. $\eta=783$ $H=10^{cm},3$	Distance à l'orifice.	N° 66. $\eta=2946$ $H=14^{cm},9$	Distance à l'orifice.	N° 67. $\eta=2899$ $H=10^{cm},3$
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
9,82	5,46	5,24	8,7	4,83	7,4	4,55
12	5,43	5,19	12	4,49	12	4,16
22	5,21	4,86	22	3,85	22	3,48
»	»	»	31,6	3,16	»	»

Distance à l'orifice.	Eau $\eta = 1$, $H = 15^{cm},6$	Distance à l'orifice.	Eau $\eta = 1$, $H = 1^{cm},0$.
mm	mm	mm	mm
5	4,61	7,5	4,46
12	4,51	12	4,10
22	4,44	22	3,64
42	4,39	»	»

On peut extraire de ces Tableaux les nombres nécessaires à la comparaison des vitesses moyennes et axiales, relativement à trois glucoses de viscosité très différente. La dépense Q est déduite des Tableaux pages 473-474. La vitesse suivant l'axe est déduite, soit des courbes de la *fig.* 9 [1], soit de courbes analogues que l'on a construites (nombres du Tableau général, col. VIII, p. 445), sans les publier, car elles n'offrent pas d'intérêt spécial.

---

(1) Il est suffisamment exact, pour la comparaison actuelle, d'admettre que les vitesses axiales sont les mêmes à $0^m,0120$ ou à $0^m,0123$ de l'orifice.

Numéro de l'expérience.	Hauteur du liquide au-dessus de l'orifice. H.	Dépense Q.	Diamètre du jet D.	Section S.	Vitesse moyenne $\frac{Q}{S}$.	Vitesse axiale.	Différences.	Viscosité des glucoses.
			à $0^m,012$ de l'orifice.					
	cm	cc	cm	cq	cm		cm	
41	19,8	25,9	0,543	0,231	112,4	123	10,6	807
43	10,3	15,9	0,519	0,211	75,5	76,0	0,5	783
66	14,9	5,81	0,449	0,158	36,9	47,3	10,4	2946
67	10,3	4,11	0,416	0,136	30,2	37,5	7,3	»
107	20,9	2,67	0,419	0,137	19,5	22,4	2,9	11240
109	10,3	1,376	0,415	0,135	10,2	18	7,8	»
D'après 99, 100, 101	10,4	0,618(1)	0,375	0,110	5,6	8(2)	2,4	23480
			à $0^m,022$ de l'orifice.					
41	19,8	25,9	0,521	0,213	121,6	129,7	8,1	807
43	10,3	15,9	0,486	0,185	85,8	90	4,2	783
66	14,9	5,81	0,385	0,116	50,2	58,3	8,1	2946
67	10,3	4,11	0,348	0,095	43,2	51	7,8	2946
107	20,9	2,67	0,351	0,096	27,7	31	3,3	11240
109	10,3	1,376	0,332	0,086	15,9	26,5	10,6	11240
D'après 99, 100, 101	10,4	0,618	0,290	0,066	9,3	17	7,7	23480

(1) Ce nombre est calculé d'après les résultats des expériences 99, 100 et 101 du Tableau page 474.

(2) Nombre extrait de la courbe (*fig.* 9) notablement prolongée.

Ces nombres montrent que la vitesse suivant l'axe du jet est plus grande que la vitesse moyenne, soit à $0^m,012$, soit à $0^m,022$ de l'orifice. Ce résultat peut être considéré comme concordant avec les mesures de vitesse, suivant l'axe, acquises par une autre méthode ; car il est bien évident que cette dernière ne doit pas être inférieure à la vitesse moyenne.

Accélération moyenne à différentes distances de l'orifice. — Les mesures du diamètre du jet à différentes distances de l'orifice permettent de calculer l'accélération moyenne γ entre les sections situées aux distances correspondantes.

Soient, en effet, V_1, V_2 les vitesses moyennes $\frac{Q}{S_1}$, $\frac{Q}{S_2}$, dans deux sections S_1 et S_2 séparées par une longueur d. On a

$$V_1 S_1 = V_2 S_2. \quad (1)$$

De plus, les deux relations

$$V_2 = V_1 + \gamma t \qquad \text{et} \qquad d = V_1 t + \frac{\gamma t^2}{2}$$

fournissent la valeur de γ en fonction de d

$$\gamma = \frac{V_2^2 - V_1^2}{2d}. \quad (2)$$

On a donc, en tenant compte de (1),

$$\gamma = \frac{V_2^2}{2d}\left(1 - \frac{S_2^2}{S_1^2}\right). \quad (3)$$

Si l'on calcule γ d'après cette équation en introduisant les valeurs de S_1, S_2, V_2, données par les mesures de diamètre et de dépense, on trouve que l'accélération moyenne est plus faible que l'accélération suivant l'axe; mais ce résultat n'offre pas d'intérêt dans le cas qui nous occupe; on a déjà vu que la vitesse moyenne est plus faible que la vitesse suivant l'axe.

Si l'on pouvait calculer théoriquement l'accélération moyenne, ou bien la mesurer par une autre méthode, la relation (3) fournirait une vérification de ce calcul ou de cette expérience. Mais ces indications font défaut.

Il est un cas cependant où cette vérification peut se faire : nous avons vu que, lors de l'écoulement de l'eau, les filets au centre ou au bord du jet se meuvent avec des vitesses sensiblement égales, et que, de plus, l'accélération du mouvement est égale à celle de la pesanteur. Posons donc

$$\gamma = g = 9,80$$

et calculons d'après la relation (3) la valeur de $\frac{S_2}{S_1}$ quand le jet a une vitesse donnée V_2, pour laquelle nous aurons mesuré d'autre part sur une photographie le diamètre des sections S_1 et S_2.

Pour $V_2 = 1^m,868$, le calcul donne $\frac{S_2^2}{S_1^2} = 0,944$; la section S_1 est située à $0^m,022$ de l'orifice, S_2 à $0^m,032$; on a donc $d = 0^m,010$.

La mesure directe des diamètres donne $\frac{S_2^2}{S_1^2} = 0,939$. On voit donc que dans le cas de l'eau, après la section contractée, le jet s'amincit librement, de telle sorte que dans les sections successives [1] la vitesse prenne des valeurs dues à une accélération constante et égale à g.

Je terminerai ce travail par quelques observations sur la forme des filets liquides à l'intérieur du vase à écoulement.

Pour l'étudier, on verse dans le liquide un peu d'émulsion de même densité que lui, par exemple, les mélanges de nitrobenzine et de chloroforme précédem-

---

[1] La concordance entre le calcul et la mesure des sections n'est pas toujours aussi satisfaisante, parce qu'il est difficile d'avoir un jet parfaitement régulier sur une longueur de plusieurs centimètres.

ment employés ; on fait écouler l'émulsion par l'extrémité d'un tube plongeant dans le vase de manière à former une traînée horizontale [1] de bulles nettement visibles ; on ouvre alors l'orifice et l'on observe les déformations successives de cette ligne de repère pendant l'écoulement.

Quand le liquide est notablement visqueux, on remplace l'émulsion par un fil mince tendu horizontalement qui, abandonné à lui-même, ne prend pas de mouvement appréciable. L'un ou l'autre de ces repères est sensiblement dans un plan vertical passant par l'orifice : je n'ai pas réussi à les photographier aux différentes époques de leur déformation, qui suit une marche assez rapide : le temps de pose est ainsi par trop limité ; l'épaisseur du liquide absorbe une portion considérable de lumière, et l'on obtient des images insuffisantes.

L'observation directe donne d'ailleurs, avec netteté, des indications purement descriptives, que l'on se propose de signaler.

On a réuni dans la *fig.* 16 les trajectoires que suit une bulle située à environ $0^m,10$ au-dessus du fond du vase et près de sa surface latérale, pour arriver à l'orifice :

I. Dans le cas de l'eau ;
II. Pour un liquide de viscosité égale à 3000 ;
III. Pour un liquide de viscosité égale à 24000 ;
IV. Pour une pâte céramique ;
V. Pour un bloc de plomb.

Ces deux derniers résultats sont dus à M. Tresca et extraits de l'un de ses Mémoires [2].

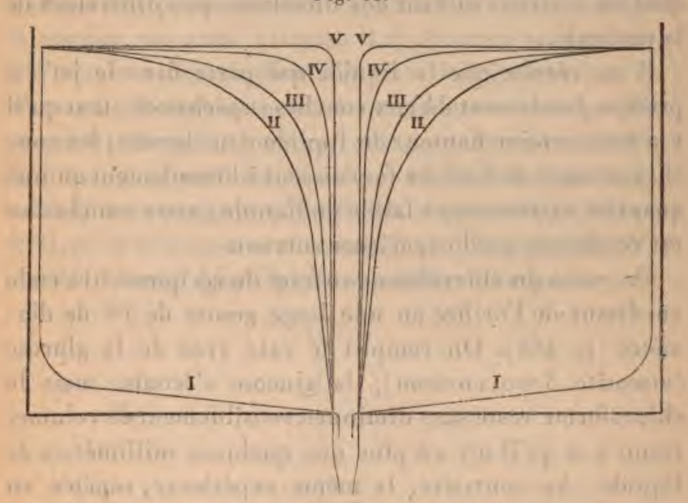
---

(1) Ce tube est entraîné par un petit chariot roulant sur deux traverses horizontales fixées sur les colonnes qui supportaient primitivement le tube injecteur situé dans le vase à écoulement (*fig.* 22).

(2) *Mémoires des Savants étrangers*, t. XX, p. 282. 6 plaques pâte céramique (Pl. XIII). 4 plaques de plomb (Pl. I).

On voit immédiatement que, pour les solutions visqueuses, les filets ont des formes intermédiaires entre celles des substances très fluides et celles des corps solides ; en outre, quand la viscosité varie de 3000 à 24000 environ, les différences entre les trajectoires des liquides correspondants deviennent de plus en plus petites, c'est-à-dire que la distribution des filets

Fig. 16.



tend à différer de moins en moins ; on peut rapprocher cette indication de celle qu'ont donnée les mesures de vitesse; si l'on considère parmi les dernières expériences du Tableau page 464 celles qui ont été faites dans des conditions comparables et qui concernent des liquides dont la viscosité est précisément comprise entre 3000 et 24000, on voit que le rapport $\frac{K}{\eta}$ varie peu, c'est-à-dire que, toutes choses égales d'ailleurs, le travail interne est à peu près proportionnel au coefficient de frottement intérieur du liquide, circonstance qui ne serait rigoureuse-

ment réalisée que si la distribution des filets restait tout à fait semblable à elle-même pour des liquides de viscosité différente (p. 468).

La forme des trajectoires relatives aux solutions visqueuses montre que les filets tendent à s'écarter le plus possible des parois du vase, contre lesquelles on sait que la vitesse est nulle et, par suite, les forces retardatrices maximum. Ils convergent vers l'orifice au voisinage duquel ils arrivent suivant des directions peu différentes de la verticale.

Il en résulte que le liquide qui passe dans le jet est presque totalement dû aux couches supérieures : tant qu'il y a une certaine hauteur de liquide dans le vase, les couches voisines du fond ne fournissent à l'écoulement qu'une quantité extrêmement faible de liquide ; cette conclusion est confirmée par l'expérience suivante :
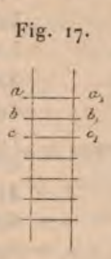
On verse du chloroforme au fond du récipient, il s'étale au-dessus de l'orifice en une large goutte de 5^{cm} de diamètre (p. 466). On remplit le vase avec de la glucose (viscosité 3000 environ); la glucose s'écoule, mais le chloroforme reste sans diminuer sensiblement de volume, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus que quelques millimètres de liquide. Au contraire, la même expérience, répétée en remplaçant la glucose par de l'eau, montre que le chloroforme s'écoule aussitôt que l'orifice est ouvert.

Puisque l'on vient de constater qu'un liquide visqueux arrive à l'orifice en un faisceau de filets peu inclinés sur la verticale, le jet doit avoir, au moins à une faible distance en dehors du vase, une section plus grande que celle d'un jet peu visqueux. L'observation directe et les déterminations qui vont suivre montrent qu'il en est ainsi. Les mesures de diamètre obtenues précédemment ne donnent pas les éléments de cette comparaison, parce que les photographies ne montrent pas le jet depuis sa naissance,

mais seulement à partir de 7^{mm} ou 8^{mm} plus bas; l'épaisseur de la plaque qui forme le fond du vase à écoulement masque l'image dans la partie dont on cherche actuellement à connaître la forme.

J'ai pu cependant photographier la veine à sa sortie du récipient, en donnant à la chambre noire une inclinaison suffisante; l'image obtenue est alors la projection sur un plan non vertical de l'image du jet; elle n'est au point que sur une petite longueur à partir de l'orifice, mais c'est la portion qui nous intéresse. Les épreuves sont relatives à l'eau et à des glucoses de viscosité égale à 700 et à 11 000 : elles ont été prises successivement sans que l'appareil ait changé de position, elles sont donc comparables; de plus, pour déduire la valeur réelle des diamètres de celle de leur projection, on fixe à la place du jet un quadrillage de dimensions connues; on le photographie et l'on mesure l'image (*fig.* 17) de ses différentes parties, on a

Fig. 17.



donc ainsi la valeur variable du rapport de l'objet à l'image à différentes distances de l'orifice et dans deux sens rectangulaires. Les résultats sont réunis dans les Tableaux suivants. α indique les valeurs de $\frac{l}{ab}$, $\frac{l}{bc}$, l est la distance réelle à laquelle correspondent les distances ab, bc, ... sur l'image; de même β indique les quantités $\frac{\lambda}{aa_1}$, $\frac{\lambda}{bb_1}$, ...; λ est la longueur réelle qui correspond à des longueurs aa_1, bb_1, ... sur l'image. Δ est le diamètre

du jet mesuré à une distance d de l'orifice sur l'image; par conséquent $\beta\Delta$ est le diamètre réel du jet à une distance réelle αd de l'orifice.

L'orifice a $5^{mm},76$ de diamètre (orifice en platine iridié).

Viscosité : 11200. — Glucose n° 6. — $H = 180^{mm}-175^{mm}$.

Valeur du coefficient de réduction (sens vertical) aux distances où se font les mesures α.	Distance verticale à partir du diamètre mesuré jusqu'à l'orifice: mesurée sur l'image d.	Distance réelle αd.	Diamètre du jet aux différentes distances de l'orifice: Diamètre réel $\beta\Delta$.	mesuré sur l'image Δ.	Valeur du coefficient de réduction (sens horizontal) aux distances où l'on mesure le diamètre β.
	mm	mm	mm	mm	
1,13	1	1,13	5,53	6,90	0,80
1,13	2	2,27	5,42	6,80	0,80
1,14	3	3,43	5,37	6,73	0,80
1,15	4	4,59	5,26	6,59	0,80
1,16	5	5,78	5,06	6,34	0,80
1,16	6	6,98	4,98	6,28	0,79
1,15	7	8,04	4,81	6,06	0,79
1,14	8	9,14	4,71	5,94	0,79
1,14	10	11,36	4,42	5,64	0,78
1,11	12	13,38	4,24	5,41	0,78
1,09	14	15,30	4,05	5,17	0,78
1,08	16	17,31	3,82	4,93	0,77
1,08	18	19,40	3,71	4,79	0,77

Ce Tableau indique avec détail la marche suivie : il sera donc suffisant de citer les résultats (¹) :

(¹) Ainsi que le précédent, pour faciliter la comparaison des nombres. Les deux nombres inscrits à côté de H indiquent les limites entre lesquelles la hauteur a varié pendant le temps de pose, qu'on a dû prolonger en raison de la manière un peu anormale dont les photographies ont été faites.

Distance du diamètre mesuré à l'orifice. αd.	Diamètres ($\beta\Delta$).				
	Glucose n° 6 : $\eta = 11200$,		Glucose n° 1 : $\eta = 700$,		Eau : $\eta = 1$,
	$H = 180^{mm}$-175^{mm}.	$H = 15^{mm}$-14^{mm}.	$H = 323^{mm}$-173^{mm}.	$H = 17^{mm}$-10^{mm}.	$H = 250^{mm}$-200^{mm}.
mm	mm	mm	mm	mm	mm
1,13	5,53	5,12	5,35	»	4,55
2,27	5,42	4,69	5,32	5,05	»
3,43	5,37	4,41	5,39	4,64	4,52
4,59	5,26	4,02	5,50	4,33	4,61
5,78	5,06	3,73	5,54	4,06	4,57
6,98	4,98	3,53	5,45	3,82	4,52
8,04	4,81	3,29	5,38	3,65	4,53
9,14	4,71	3,05	5,38	3,41	»
11,36	4,42	2,71	5,35	2,99	4,54
13,38	4,24	2,42	5,32	2,95	»
15,30	4,05	2,25	5,28	»	»
17,31	3,82	2,10	5,16	»	»
19,40	3,71	1,86	5,11	»	4,49

Si l'on prend 0,62 pour valeur du coefficient de contraction de l'eau, le diamètre x du jet dans la section contractée sera

$$\frac{x^2}{5,76^2} = 0,62, \qquad x = 4^{mm},53.$$

C'est bien, aux erreurs d'expérience près, la valeur trouvée; elle est atteinte à $1^{mm},13$ de l'orifice. Mais à cette distance le diamètre est $5^{mm},35$ pour la glucose de viscosité η égale à 700 et $5^{mm},53$ pour la glucose de viscosité égale à 11200. On voit donc que la section du jet tend à devenir égale à celle de l'orifice ($5^{mm},76$), à mesure que la viscosité croît, cas limite qui se présente pour l'écoulement des solides; enfin, pour des valeurs de η comprises entre 700 et 11200, la variation de diamètre est faible (5,35 à 5,52).

Ces résultats confirment les indications données par la forme des trajectoires à l'intérieur du vase.

A mesure que le jet s'éloigne de l'orifice, il prend une

forme qui dépend de sa vitesse, de sa viscosité et de l'action de la pesanteur. Les mesures de diamètre et l'observation directe montrent que la viscosité d'un liquide a sur la forme du jet une influence qui se traduit par deux apparences distinctes : tandis que la viscosité augmente, les filets arrivent à l'orifice sous des directions de plus en plus voisines de la verticale, et leur distribution varie lentement; en même temps, tout près de l'orifice, sur un parcours de quelques millimètres, la section de la veine est d'autant plus grande que le liquide est plus visqueux, et sa variation est lente; il vient ensuite une région comprenant quelques centimètres où le diamètre diminue d'autant plus vite que la viscosité est plus forte; puis le jet s'amincit graduellement; il reste continu sur une longueur de quatre à cinq mètres en s'effilant de plus en plus.

Enfin les liquides visqueux ne présentent pas de section contractée analogue à celle de l'eau. La contraction apparaît ainsi comme une conséquence nécessaire de la direction des trajectoires à l'intérieur du vase, ou, si l'on veut, de ce fait confirmé par l'expérience (p. 489) que pour l'eau les filets affluent de toutes parts autour de l'orifice; les portions latérales fournissent à l'écoulement autant de liquide que les parties supérieures.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Mesures directes de vitesse. — On a montré dans le présent travail comment on peut mesurer la vitesse d'un mouvement par une méthode directe dont le point de départ est le principe de la composition des vitesses simultanées.

On a établi et étudié deux séries d'appareils qui permettent d'employer cette méthode de deux manières distinctes au point de vue expérimental :

1° *Procédé optique.* — Un point se déplaçant suivant une direction connue, pour mesurer sa vitesse, on projette son image sur un écran par l'intermédiaire d'un miroir tournant qui imprime à l'image une vitesse connue et perpendiculaire à la trajectoire du point : la résultante des deux vitesses est une ligne plus ou moins inclinée que l'on voit sur l'écran et dont on mesure l'inclinaison.

2° *Procédé graphique.* — L'image du point se projette directement sur une plaque photographique qu'un mécanisme convenable entraîne perpendiculairement à la trajectoire du point avec une vitesse connue : la résultante des deux vitesses est, comme ci-dessus, une ligne inclinée dont le cliché conserve l'empreinte; on mesure l'angle qu'elle fait avec la direction de l'une des vitesses.

Ces procédés ont été appliqués à la détermination de la vitesse d'écoulement de l'eau par un orifice en mince paroi de petit diamètre et sous de faibles charges, c'est-à-dire dans des conditions où l'on n'avait pas comparé la loi de Torricelli à l'expérience, et où les forces très petites que l'on néglige dans l'établissement théorique de cette loi pouvaient avoir quelque influence. On a trouvé que la vitesse est bien représentée par l'expression

$$v = \sqrt{2gh}$$

à $\frac{1}{300}$ près.

On a fait des expériences analogues sur des liquides visqueux : si l'on prend pour unité le coefficient de frottement interne de l'eau, celui des liquides étudiés a varié de 500 à 14000; les nombres trouvés sont inscrits dans le Tableau général (p. 445, 446). On peut en tirer les conclusions suivantes, mais seulement comme première approximation.

Lorsque le coefficient de frottement intérieur η d'un liquide est supérieur à 3000, la vitesse à l'orifice est pro-

portionnelle à la pression et inversement proportionnelle au coefficient de frottement intérieur.

La vitesse mesurée dans des sections du jet de plus en plus éloignées de l'orifice (sur un parcours de $0^m,05$) croît linéairement.

Sous une pression donnée de liquide, le travail disponible a une valeur déterminée; lorsqu'il s'agit de liquides tels que l'eau pour lesquels la viscosité est négligeable, ce travail est entièrement employé à communiquer au jet une force vive donnée : l'expérience est d'accord avec le théorème de Bernoulli; pour les liquides visqueux le même travail disponible est absorbé en partie par le frottement intérieur des filets sur eux-mêmes; le reste fournit à l'écoulement une force vive nécessairement moindre.

A défaut de données précises permettant de calculer exactement le travail intérieur dû au frottement, on l'a calculé approximativement, à titre d'essai, en supposant que l'écoulement reste semblable à lui-même lorsque la pression ou la viscosité varient. On est ainsi arrivé à représenter l'effet du frottement par une perte de charge proportionnelle à la vitesse et à la viscosité.

Mesures directes de dépense. — Le frottement interne des liquides employés dans ces expériences a varié de 600 à 24000 : pour une viscosité supérieure à 3000, la dépense est proportionnelle à la pression ; elle varie à peu près en raison inverse de la viscosité.

Mesures de forme. — On a mesuré les diamètres des jets dont on a obtenu la forme en les photographiant. Connaissant la dépense, on en a déduit la vitesse moyenne dans des sections déterminées; elle est toujours plus faible que la vitesse axiale trouvée par une méthode distincte de celle-ci.

On a représenté la forme des filets liquides à l'intérieur du vase : à mesure que la viscosité augmente, les trajectoires se rapprochent de celles que M. Tresca a données

pour l'écoulement des solides; les filets convergent vers l'orifice en se rapprochant de la verticale : ils sortent du vase en conservant leur direction jusqu'à quelques millimètres de l'orifice; le diamètre du jet à sa naissance croît avec la viscosité; au delà il diminue rapidement, puis la veine, semblable à un fil, reste continue sur une longueur de plusieurs mètres.

Il n'y a pas de section analogue à la section contractée que l'on observe dans le cas de liquides de viscosité négligeable. La diminution du diamètre d'un jet d'eau, à partir de la section contractée, est telle que l'accélération soit constante et égale à celle de la pesanteur.

Mesures du frottement intérieur. — Pour déterminer la viscosité des liquides précédemment employés, on a appliqué la méthode des durées d'écoulement dans des tubes de petit diamètre; les mesures de ce genre n'avaient pas porté jusqu'à présent sur des liquides aussi visqueux : l'expérience a montré que les lois de Poiseuille sont encore applicables à des solutions dont le coefficient de frottement intérieur est environ 30 000 fois plus grand que celui de l'eau.

Enfin, on a déterminé pour ces liquides la variation de la viscosité en fonction de la température.

Qu'il me soit permis, en terminant, d'adresser mes remerciements aux personnes qui ont bien voulu suivre le développement de ce travail, et en particulier à M. le professeur Gouy, dont le bienveillant intérêt ne m'a pas fait défaut, et qui a mis à ma disposition les instruments du laboratoire de Physique dans lequel ces recherches ont été faites.

SUR LES CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION DE QUELQUES SUBSTANCES TRÈS VOLATILES;

Par M. James CHAPPUIS.

Introduction.

1. On a fort peu de données numériques sur les chaleurs latentes d'ébullition des substances qui passent à l'état gazeux à des températures inférieures à 0° : c'est que la détermination de ces nombres présente, en effet, des difficultés spéciales qui viennent s'ajouter à celles que l'on rencontre toujours dans les mesures calorimétriques. Ces difficultés proviennent d'abord de ce fait, que les manipulations que nécessitent les expériences sur ces liquides ne peuvent se faire qu'à de très basses températures, ou sous des pressions élevées, et aussi de ce que l'ébullition est généralement accompagnée d'une détente de la vapeur produite, phénomène qui, tout aussi bien que l'évaporation elle-même, est accompagné d'une absorption de chaleur. Les premières pourront être vaincues par l'emploi d'appareils convenablement combinés, les secondes disparaîtront complètement si le mode expérimental permet d'éviter absolument toute détente.

2. Favre et Silbermann [1] ont imaginé une méthode excessivement simple pour résoudre la question qui nous occupe. Le principe de leurs expériences ne semble pas comporter d'objections spéciales et différentes de celles que l'on peut faire d'une façon générale à l'emploi de leur appareil et de leur méthode calorimétrique.

Le corps liquide en expérience s'évapore librement,

---

(1) Favre et Silbermann, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, 1853, p. 470.

sous la pression atmosphérique, dans une éprouvette à serpentin plongée dans le moufle du calorimètre; le mercure rétrograde dans le tube thermométrique, et quand la marche en est régulière, on vise le sommet du ménisque et on recueille le gaz; pour terminer l'expérience, on vise à un instant donné le ménisque et on laisse perdre le gaz. Le retrait de la colonne permet de calculer le nombre de calories absorbées; quant au poids de liquide évaporé, on peut le calculer en mesurant le volume gazeux recueilli. Simplicité extrême de l'appareil, absence de détente, voilà ce qui caractérise cette méthode; elle donne la chaleur latente d'ébullition des liquides à leur température d'ébullition sous la pression atmosphérique.

Cette méthode fut d'abord appliquée à l'acide sulfureux; la chaleur latente fut trouvée égale à $94^{cal},56$.

Favre [1] l'appliqua ensuite seul et voici les résultats qu'il publia :

Acide sulfureux	88,2
Protoxyde d'azote	101,0
Acide carbonique solide	142,2

L'écart entre les deux nombres cités pour l'acide sulfureux est de plus de 6^{cal}; cette grande différence me paraît devoir s'expliquer par deux observations.

Le premier nombre, 94,56, mesure, probablement, non pas la chaleur latente de l'acide sulfureux à -10°, température d'ébullition sous la pression atmosphérique, mais cette quantité augmentée du nombre de calories nécessaires pour porter de -10° à la température du calorimètre 1^{gr} de vapeur sulfureuse; Favre et Silbermann n'indiquent pas en effet, dans leur Mémoire de 1853, qu'ils aient fait subir à leur nombre cette correction; nous ne pouvons la calculer exactement, parce qu'ils ne donnent pas la tempé-

(1) FAVRE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. I; 1874, p. 209.

rature de leur calorimètre; mais nous savons qu'elle peut facilement atteindre 5^{cal}, puisqu'il suffit pour cela que la température du calorimètre soit d'environ $+23°$. Favre au contraire, dans le Mémoire de 1874, donne les deux nombres obtenus, le premier sans correction 90,4 et le deuxième corrigé 88,2; la température du calorimètre étant de $4°,2$ seulement, la correction n'atteint que $2^{cal},2$.

En second lieu, la cause la plus probable de cet écart me paraît être la difficulté d'obtenir l'évaporation bien régulière que nécessiterait la méthode; suivant la température du milieu, ces liquides s'évaporent par la surface ou entrent en ébullition sur certains points du vase qui les contient; mais dans les deux cas il se produit toujours à certains moments, fort irrégulièrement espacés, des soubresauts dans la masse entière, accompagnés de projections; que l'expérience soit arrêtée avant l'un de ces soubresauts ou immédiatement après, la chaleur latente conclue sera certainement différente. La régularité de la marche du thermomètre sera toujours à peu près obtenue, grâce à la grande masse du calorimètre; ce qu'il faudrait constater, c'est la régularité du dégagement gazeux, résultat presque impossible à obtenir pendant l'ébullition sous la pression atmosphérique et alors que la température du milieu dans lequel est plongé l'appareil est supérieure à o.

Le détail des expériences de Favre permet de vérifier que cette régularité n'a pas été réalisée; en effet, dans les deux expériences faites sur l'acide sulfureux, les vitesses d'évaporation, c'est-à-dire les poids d'acide évaporé à la minute, ont été $0^{gr},100$ et $0^{gr},115$; les deux expériences donnent $87^{cal},6$ et $88^{cal},6$ pour la chaleur latente cherchée; l'écart est de 1^{cal}. Dans les expériences sur le protoxyde d'azote, la variation de la vitesse d'évaporation est encore plus sensible, et l'écart entre les chaleurs latentes mesurées atteint 4^{cal}; elles varient entre $99^{cal},19$ et $103^{cal},49$. Le nombre 101, moyenne de huit expériences, inspire cepen-

dant plus de confiance que celui donné pour l'acide sulfureux, parce qu'il est le résultat de huit expériences, dont cinq consécutives, qui diminuent considérablement l'influence des ébullitions tumultueuses.

3. Les recherches de Regnault (¹), sur la chaleur absorbée par la vaporisation de quelques substances très volatiles, ont porté sur un plus grand nombre de corps, dont voici la liste :

	Point d'ébullition.
	°
Acide sulfureux SO^2	— 10,08
Éther simple de l'esprit de bois C^2H^3O	— 23,65
Éther chlorhydrique de l'esprit-de-bois C^2H^3Cl.	— 23,75
Ammoniaque AzH^3	— 38,5
Acide sulfhydrique HS	— 61,8
Acide carbonique CO^2	— 78,2

Malheureusement, on sait dans quelles circonstances les procès-verbaux d'une grande partie de ces expériences furent détruits en 1870, et comment Regnault ne retrouva que les résultats numériques relatifs à l'ammoniaque et à l'acide carbonique liquides, les seuls qu'il ait pu par conséquent publier. Malgré cela, son Mémoire est important et intéressant parce que, ayant étudié la question de la façon la plus générale, on voit nettement toute la complication qu'elle présente.

Dans le procédé qu'il a appliqué aux substances éminemment volatiles, la chaleur absorbée par la détente du gaz forme toujours une partie considérable de la chaleur totale observée, de sorte que l'on ne peut pas calculer la chaleur latente de vaporisation si l'on ne connaît pas préalablement la chaleur absorbée par la détente de la substance gazeuse dans les conditions spéciales où elle se fait.

(¹) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIV, 1871, p. 375.

Il est nécessaire aussi de calculer la quantité de chaleur nécessaire pour porter l'acide carbonique liquide de 0° à la température moyenne du calorimètre.

La détermination de ces deux quantités étant assez incertaine, les résultats obtenus pour les chaleurs latentes sont susceptibles de présenter des erreurs considérables.

Appareil et méthode.

4. La méthode que j'ai employée repose sur l'usage du calorimètre à glace de Bunsen et donne la valeur de la chaleur latente d'ébullition à 0° et sous la tension maximum de la vapeur à cette température; je l'ai appliquée aux corps suivants :

	Point d'ébullition.
	°
C^2H^3Cl (le chlorure de méthyle)	—23,75
SO^2 (l'acide sulfureux)	—10,08
CO^2 (l'acide carbonique)	—78,2
C^2Az (le cyanogène)	—28,4

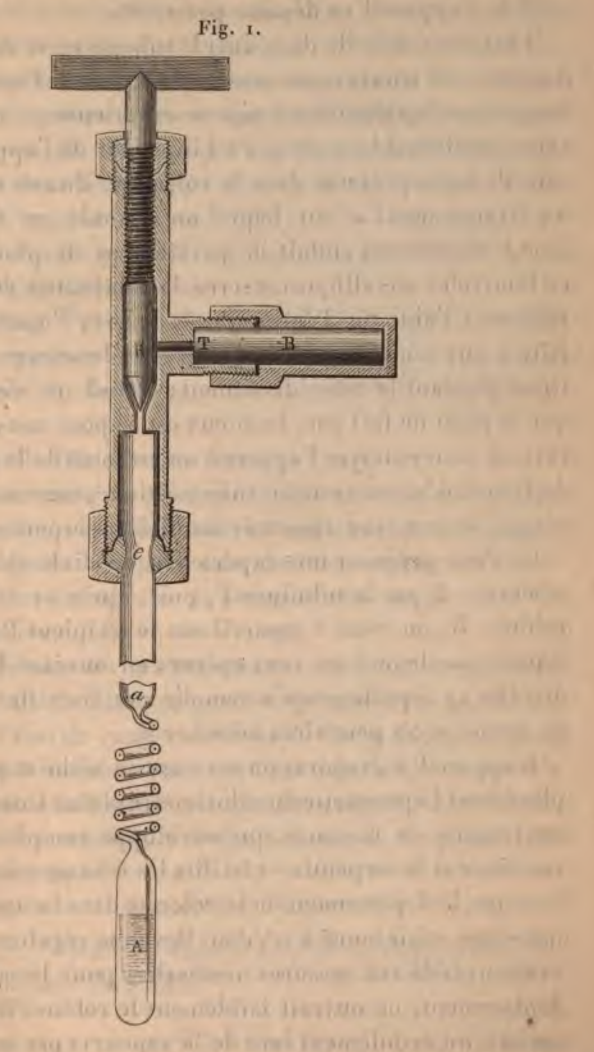
Les inconvénients que l'appareil de Bunsen présente au point de vue calorimétrique sont largement compensés par l'avantage qu'il présente de permettre l'ébullition des liquides sous des pressions constantes bien connues, qui sont les tensions maxima correspondant à la fusion de la neige, et par conséquent de conduire à la mesure de la chaleur latente à une température constante, sans aucune des corrections nécessitées par les variations de températures qui se produisent dans les méthodes générales comme celle employée par Regnault.

D'autre part, l'expérience était conduite de façon à éviter la détente de la vapeur, ce qui permettait de supprimer toute correction provenant de ce phénomène.

5. L'appareil à évaporation (*fig.* 1) se compose d'un réservoir en verre A cylindrique, fermé par le bas, sur-

monté d'un tube capillaire en serpentin d'un grand développement sur une faible hauteur, soudé en *a* à un tube

Fig. 1.



à dégagement ordinaire; l'extrémité ouverte de ce dernier tube est mastiquée dans un robinet à pointe en acier R

présentant une tubulure latérale T sur laquelle pouvait se visser un récipient cylindrique en acier B; le poids total de l'appareil ne dépasse pas 100^{gr}.

Il est assez difficile de réunir le tube de verre au robinet d'acier et de trouver un mastic résistant à l'action prolongée des liquides divers mis en expérience et aux pressions considérables exercées à l'intérieur de l'appareil. Le tube de verre présente dans le voisinage de son extrémité un étranglement *e* sur lequel on enroule un fil fin de plomb légèrement enduit de paraffine et de plombagine; ce bourrelet métallique est serré dans la boîte à étoupes du robinet à l'aide de l'écrou qui la ferme; l'opération est faite à une température assez élevée et le serrage est continué pendant le refroidissement; quand on s'est assuré que le joint ne fuit pas, le mieux est, si pour cause de rupture ou pour nettoyer l'appareil on est forcé de le changer, de faire souder sur ce même tube mastiqué, convenablement coupé, un nouveau réservoir muni d'un serpentin.

6. Pour préparer une expérience, on fait le vide dans le réservoir A par la tubulure T, puis, après avoir fermé le robinet R, on visse l'appareil sur le récipient B plein du liquide sur lequel on veut opérer; en ouvrant R, on fait distiller ce liquide jusqu'à remplir aux deux tiers A, puis on ferme et on peut alors détacher B.

L'appareil à évaporation est ensuite séché et pesé, puis placé dans l'éprouvette du calorimètre pleine à une hauteur convenable de mercure qui enveloppe complètement le réservoir et le serpentin et facilite les échanges de chaleur. Lorsque le déplacement de la colonne dans la tige thermométrique, maintenue à 0°, était devenue régulier et qu'on avait procédé aux mesures nécessaires pour le calcul de ce déplacement, on ouvrait faiblement le robinet R qui permettait un écoulement lent de la vapeur et par suite l'évaporation calme du liquide. La vapeur s'échappait bulle à bulle par un tube à dégagement fixée en T à l'aide d'un

tube bouchon et plongeant dans de l'huile, ce qui permettait de se rendre compte de la régularité de l'expérience.

La vapeur traversait le serpentin, dont le développement en longueur n'était pas moindre que 30^{cm} : elle avait donc pris la température de 0°; elle se détendait à l'ouverture du robinet à pointe qui est séparé du calorimètre par un tube de verre de 15^{cm}; quant à la diminution de pression dans l'intérieur de l'appareil, si elle est indispensable pour que la vapeur se forme, elle est aussi faible qu'on le désire, puisqu'on peut ralentir autant qu'on le veut la vitesse du dégagement gazeux.

On arrêtait l'évaporation en fermant le robinet et on attendait, avant de retirer l'appareil du calorimètre, que le déplacement de la colonne fût de nouveau régulier et inscrit.

L'appareil était alors de nouveau pesé.

7. La variation du poids p de l'appareil ne mesure pas le poids du liquide transformé en vapeur ϖ, mais bien seulement le poids de vapeur sorti de l'instrument; il est facile d'ailleurs de calculer la relation qui existe entre ces deux nombres.

La différence des pesées avant et après l'expérience donne en effet la différence entre le poids du liquide qui a passé à l'état de vapeur et le poids de la vapeur saturée qui occupe le même volume; si l'on appelle V ce volume d_l et d_v les poids de l'unité de volume du liquide et de la vapeur dans les conditions de température et de pression de l'expérience, on a

$$p = V(d_l - d_v);$$

d'autre part, le poids de vapeur formée est égal au poids du liquide évaporé; on a donc

$$\varpi = V d_l,$$

d'où l'on conclut

$$\varpi = p \frac{d_l}{d_l - d_v}.$$

d_l et d_v sont les poids de l'unité de volume du liquide et de la vapeur à 0° et sous la pression maximum F du liquide en expérience à cette température; le premier de ces nombres est connu pour un grand nombre de gaz liquéfiés; le second, s'il n'a pas été mesuré directement, peut se calculer sans grand inconvénient par la formule générale

$$d_v = d_{0,760} . 0,001293 \frac{F}{760} \frac{1}{1+\alpha t},$$

dans laquelle on fera $t = 0$ et on donnera à F la valeur trouvée dans les tables des tensions de vapeur des divers liquides et correspondant à la température de 0°.

8. Si l'on désigne par m le volume à 0 corrigé évalué en millimètres cubes du mercure sorti du calorimètre, la chaleur latente sera donnée par la formule

$$L = \frac{1}{K} \frac{m}{\varpi},$$

K étant une constante de l'appareil employé et qui a pour valeur

$$K = 1,13322.$$

Le tube gradué permet la lecture de $0^{mmc},02$; les pesées sont faites au milligramme; dans ces conditions l'erreur peut porter sur la première décimale des nombres représentant les chaleurs latentes.

Chlorure de méthyle.

9. Les expériences d'essai ont été faites avec le chlorure de méthyle. Ces expériences ont montré que la vitesse d'évaporation, c'est-à-dire le poids de substance évaporé à la minute, a une influence considérable sur le résultat; lorsque cette vitesse est inférieure à 18^{mgr} à la minute, les valeurs de L sont sensiblement constantes; elles cessent de l'être quand les vitesses d'évaporation sont supérieures.

Les effets qui peuvent se produire sont les suivants :

1° S'il y a eu détente considérable jusque dans l'intérieur de l'appareil à évaporation, par suite d'écoulement trop rapide de la vapeur, la chaleur absorbée par cette détente s'ajoutera à la chaleur absorbée par l'évaporation; d'autre part, l'évaporation rapide abaissant notablement la température du liquide, la chaleur latente mesurée sera celle qui correspond à une température inférieure à 0°; pour ces deux causes la chaleur latente calculée sera trop grande.

2° Si l'ébullition est rapide, elle sera le plus souvent tumultueuse et des gouttes liquides seront projetées au-dessus du tube capillaire, c'est-à-dire en dehors du calorimètre; la valeur de la chaleur latente déduite de semblables expériences devra donc être trop faible.

L'expérience montre que c'est ce deuxième cas qui se produit le plus souvent, ou dont l'influence est prédominante en général.

En effet, dans cinq expériences, on a noté que l'évaporation était très irrégulière, et les résultats qu'elles ont donnés sont les suivants :

Première série.

	Vitesse de l'expérience.	Chaleur latente.
	mgr	cal
a	19,50	96,17
b	26,24	96,47
c	27,00	96,21
d	45,80	94,44
e	49,60	93,05

Plus l'évaporation est rapide et irrégulière, plus la chaleur latente calculée est faible.

Deux expériences seulement, parmi celles faites avec de grandes vitesses d'évaporation, ont été notées comme ayant été d'une grande régularité; dans ces deux essais, le liquide n'occupait que le tiers inférieur du réservoir cylindrique, et c'est à cette cause que l'on doit probablement de ne pas

avoir eu de projection du liquide au-dessus du tube capillaire; elles ont donné les résultats suivants :

Deuxième série.

	Vitesses d'évaporation.	Chaleur latente.
α................	38^{mgr}	$96^{cal},87$
β................	55^{mgr}	$98^{cal},59$

10. Il était, d'après ces essais, probable que les expériences faites avec de faibles vitesses donneraient des résultats concordants et se rapprochant sensiblement de la chaleur latente d'ébullition à 0°.

Dans la formule

$$L = \frac{1}{1,13322}\,\frac{m}{p}\,\frac{d_l - d_v}{d_l},$$

qui a servi à calculer les valeurs de la chaleur latente, on a fait

$$d_l = 0,95231:$$

c'est la valeur de la densité à 0° du chlorure de méthyle liquide, trouvée par MM. Vincent et Delachanal (¹).

On a calculé la densité de vapeur saturante à 0° et sous la tension maximum en adoptant pour valeur de la densité de vapeur à 0° et sous la pression de 760^{mm} de mercure le nombre

$$1,738,$$

donné par Regnault et par MM. Vincent et Delachanal, et en prenant dans les Tables de Regnault la tension maximum du chlorure de méthyle à 0° égale à

$$1890^{mm}.$$

Ce calcul donne

$$d_v = 0,005589,$$

(¹) VINCENT et DELACHANAL, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, 1879, 5ᵉ série, p. 427.

nombre qui est certainement légèrement inférieur à celui que donnerait une mesure directe de la densité de vapeur saturante à 0°.

On a alors

$$\frac{d_l}{d_l - d_\varphi} = 1,00590$$

et par suite

$$L = \frac{1}{1,13322} \frac{1}{1,0059} \frac{m}{p} = \frac{1}{1,140} \frac{m}{p}.$$

Le détail de ces expériences est réuni dans le Tableau suivant :

Troisième série.

	I.	II.	III.	IV.
Deuxième pesée	$6^{gr},680$	$6^{gr},347$	$6^{gr},440$	$6^{gr},7815$
Première pesée	6,138	6,052	6,124	6,099
p	0,542	0,295	0,316	0,6825
δm par 1′ avant	0,0046	0,04	0,063	0,0177
δm par 1′ après	0,00	0,02	0,053	0,02
δm	0,154	1,008	2,35	1,43
m	59,99	32,562	34,88	75,37
$\frac{\delta m}{m}$	0,0025	0,031	0,067	0,019
T	67′	33′40″	40′35″	76′
t	64′	25′	35′	60′
Vitesse $\frac{p}{t}$	$8^{mgr},47$	$11^{mgr},8$	$9^{mgr},0$	$11^{mgr},3$
L	$97^{cal},09$	$96^{cal},82$	$96^{cal},83$	$96^{cal},87$

Moyenne $= 96^{cal},9$

Les valeurs de p inscrites dans la troisième ligne sont les différences des secondes et premières pesées de l'appareil à évaporation; la quatrième et la cinquième ligne donnent les variations δm de la colonne thermométrique avant et après l'expérience et pendant, quantités qui servent au calcul de la correction δm à faire subir à la mesure du volume m du mercure sorti du calorimètre

pendant l'expérience ; la septième ligne contient ce nombre m corrigé, et la huitième le rapport $\frac{\delta m}{m}$.

Les temps t et T, qui sont inscrits dans la dixième et la neuvième ligne, sont les temps qui s'écoulent entre l'ouverture du robinet et sa fermeture, c'est-à-dire le temps que dure l'évaporation d'une part et d'autre part le temps écoulé entre l'ouverture du robinet et l'instant où la colonne thermométrique a repris une marche régulière, c'est-à-dire le temps de l'expérience calorimétrique.

Le rapport $\frac{p}{t}$ du poids de vapeur écoulé au temps employé à cet écoulement mesure ce que nous appelons la vitesse d'évaporation et est inscrit dans la onzième ligne.

Enfin, dans la douzième ligne sont inscrites les valeurs calculées L de la chaleur latente à 0°.

Les quatre expériences de cette troisième série ont donné des nombres très concordants, compris entre $96^{cal},8$ et $97^{cal},1$ et dont la moyenne est

$$L = 96^{cal},9.$$

11. Avec les faibles vitesses d'évaporation la température de l'appareil à évaporation ne s'abaisse pas au-dessous de — 0°, 5.

Voici, en effet, comment on peut déterminer à peu près l'abaissement probable de la température au-dessous de 0° :

Si l'appareil à évaporation était à 0° au moment de la fermeture du robinet, la colonne thermométrique de l'appareil de Bunsen devrait s'arrêter en même temps que l'évaporation cesserait ; ce cas ne se présente jamais, et dans les expériences on note un déplacement de une ou plusieurs divisions pendant les quelques minutes qui suivent la fermeture et avant que la colonne reprenne une marche régulière. On peut donc observer le nombre de calories n empruntées par l'appareil au calorimètre alors que l'éva-

poration a cessé, calories qui servent à ramener la température de l'appareil à 0°; en estimant que l'appareil et le mercure dans lequel il plonge possèdent un équivalent en eau de $p = 6^{gr}$, on pourra en déduire la température θ à laquelle ils devraient être au moment de la fermeture par la formule

$$\theta = \frac{n}{p}.$$

Le calcul d'un certain nombre d'expériences montre, comme il était d'ailleurs facile de le prévoir, que la température ainsi déterminée est en général d'autant plus basse que la vitesse d'évaporation a été plus grande; c'est du reste ce que prouve le Tableau suivant :

Expérience.	Vitesse d'évaporation.	Température minimum de l'expérience.
	mgr	o
I	8,7	—0,16
II	11,8	—0,19
IV	11,3	—0,24
c	27	—0,48
β	55	—0,85

La température, quand la vitesse d'évaporation ne dépasse pas 12^{mgr} à la minute, ne s'abaisse pas à plus de un quart de degré au-dessous de 0.

Or la variation de la chaleur latente dans le voisinage de 0° environ est de $0^{cal},4$ pour l'acide sulfureux et de $0^{cal},6$ pour l'acide carbonique par degré; l'erreur provenant de cette cause n'atteint donc dans aucun cas $0^{cal},2$ dans mes expériences.

Acide sulfureux.

12. La densité de l'acide sulfureux liquide a été mesurée à différentes températures par plusieurs physiciens; An-

dréeff (¹) indique le nombre 1,4336 à 0° sous la tension maximum; MM. Cailletet et Mathias (²) donnent le nombre 1,4340.

On peut calculer la densité de vapeur saturante à 0°, rapportée à l'eau, en prenant la densité de l'acide sulfureux gazeux rapportée à l'air égale à 2,234 et la tension maximum de la vapeur inscrite dans les Tables de Regnault (³) :

$$1165^{mm},6;$$

on trouve par ce calcul

$$d_v = 0,004428.$$

MM. Cailletet et Mathias ont trouvé pour la même quantité le nombre

$$d_v = 0,004488.$$

Ces deux systèmes de valeurs donnent identiquement

$$\frac{d_l}{d_l - d_v} = 1,0031.$$

La formule qui nous a servi à calculer les chaleurs latentes prend dans le cas de l'acide sulfureux la forme définitive

$$L = \frac{1}{1,1367}\frac{m}{p}.$$

Quatre expériences faites avec des vitesses d'évaporation variant entre 12^{mgr} et 17^{mgr}, environ, à la minute, ont donné des résultats concordants dont la moyenne est

$$L = 91^{cal},7.$$

(¹) ANDRÉEFF, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVI, 1859; p. 317.

(²) CAILLETET et MATHIAS, *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. VI, 1887, p. 414.

(³) *Œuvres*, t. II, p. 59.

Le détail de ces expériences est donné dans le Tableau suivant :

	I.	II.	III.	IV.
	gr	gr	gr	gr
Deuxième pesée.	6,467	6,368	6,5645	6,090
Première pesée..	5,973	5,831	6,090	5,7695
p	0,494	0,537	0,4745	0,3205
δm par 1^m { avant.	0,0314	0,18	0,22	0,225
δm par 1^m { après.	0,0314	0,179	0,22	0,226
δm	1,73	8,05	10,78	10,125
m	51,59	55,75	49,42	33,45
$\frac{\delta m}{m}$	0,034	0,14	0,21	0,30
T	55′	45′	49′	45′
t	34′	38′	28′	27′
$\frac{p}{t}$	$14^{mgr},6$	$14^{mgr},1$	$16^{mgr},9$	$11^{mgr},8$
L	$91^{cal},87$	$91^{cal},33$	$91^{cal},63$	$91^{cal},82$

Moyenne $= 91^{cal},66$.

L'accord entre ces nombres est très satisfaisant, quoique dans la détermination de trois d'entre eux le terme de correction δm ait pris une valeur considérable.

Le nombre 91,7 que nous adoptons est en désaccord avec les résultats de Favre qui sont certainement trop faibles, puisque les chaleurs latentes vont en augmentant quand les températures d'ébullition s'abaissent ; d'ailleurs, depuis que j'ai publié ce résultat, les travaux de MM. Cailletet et Mathias sont venus le confirmer.

La détermination expérimentale qu'ils ont faite des deux sortes de densités de l'acide sulfureux et la connaissance de la variation de la force élastique maximum, mesurée par Regnault entre $-30°$ et $+65°$, permettent de calculer la chaleur latente de vaporisation par la formule connue

$$L = \frac{T}{E}\left(\frac{1}{d_l} - \frac{1}{d_v}\right)\frac{dp}{dt}.$$

Le calcul donne pour la chaleur latente à 0°

$$91^{\text{cal}},2;$$

l'accord est des plus satisfaisants.

Acide carbonique.

13. Les constantes nécessaires pour le calcul des expériences sur l'acide carbonique sont empruntées au travail de MM. Cailletet et Mathias [1]; on trouve que

$$d_l = 0,9083,$$
$$d_v = 0,0975,$$
$$\frac{d_l}{d_l - d_v} = 1,12025.$$

On calculera donc la chaleur latente à 0° par la formule

$$L = \frac{1}{1,2695}\,\frac{m}{p}.$$

La moyenne de six expériences faites avec des vitesses d'évaporation très variables, mais en général faibles, comprises entre 3^{mgr} et 19^{mgr} à la minute, à donné le nombre

$$L = 56^{\text{cal}},25.$$

Ces expériences sont réunies dans le Tableau suivant :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Deuxième pesée..	9,460	8,696	9,074	9,316	8,7275	8,9485
Première pesée..	9,110	8,040	8,699	9,074	7,971	8,7275
p	0,350	0,656	0,375	0,242	0,7565	0,2210
δm par 1′ avant.	0,148	0,0624	0,013	0	0	0
δm par 1′ après.	0,11	0,0375	0,000	0	0	0
δm	8,204	5,095	0,240	0	0	0
m	25,126	46,744	26,687	17,3	53,80	15,85
$\frac{\delta m}{m}$	0,32	0,109	0,009	0	0	0

(1) CAILLETET et MATHIAS, *Journal de Physique*, 2e série, t. V, 1886, p. 549.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
T	$63'{,}40''$ gr	$104'$ gr	$37'$ gr	$78'{,}30''$ gr	$106'$ gr	$40'$ gr
t	$49'$	$90'$	$20'$	$70'$	$90'$	$32'$
$\frac{p}{t}$	7^{mgr}	$7^{mgr},3$	$18^{mgr},7$	$3^{mgr},46$	$8^{mgr},4$	$6^{mgr},9$
L	56,55	56,13	56,07	56,31	56,02	56,50

Moyenne = 56,25.

Ces nombres ont été déterminés pour la plupart dans d'excellentes conditions, la correction δm étant nulle ou très faible.

La formule de Thermodynamique dont nous avons fait usage déjà à propos de l'acide sulfureux a permis de calculer la chaleur latente de l'acide carbonique liquide à 0°.

Si l'on substitue aux lettres les nombres fournis par les travaux de M. Sarrau, on trouve

$$L_0 = 55{,}95.$$

Avec les nombres lus sur les courbes qui représentent les expériences de MM. Cailletet et Mathias sur les densités de l'acide carbonique, on calcule la valeur

$$L_0 = 57{,}48.$$

Enfin, à l'aide de la formule

$$L^{\frac{2}{t}} = 118{,}485\,(31 - t) - 0{,}4707\,(31 - t)^2,$$

proposée par ces physiciens pour représenter les variations de la chaleur latente de l'acide carbonique avec la température, on peut trouver

$$L_0 = 56{,}75.$$

Le nombre donné par l'expérience directe se trouverait donc presque exactement sur la courbe représentative des chaleurs latentes calculées.

Cyanogène.

14. On ne connaît exactement ni la densité de vapeur saturante du cyanogène, ni sa densité à l'état liquide à 0° : on ne peut donc calculer la valeur du coefficient

$$\frac{d_l}{d_l - d_v} = A.$$

Le calcul des expériences donne la chaleur latente du cyanogène à ce facteur constant près, et la dernière ligne du Tableau qui résume ces expériences contient donc les valeurs de

$$L_1 = AL.$$

	I.	II.	III.
Deuxième pesée..	6,5295 gr	6,657 gr	6,734 gr
Première pesée...	9,424	6,5295	6,657
p..............	0,1055	0,1275	6,077
δm par 1m avant.	0,092	0,095	0,075
δm par 1m après.	0,1	0,1	0,075
δm.............	2,2	3,10	2,17
m..............	12,35	14,95	9,08
$\frac{\delta m}{m}$.............	0,18	0,20	0,22
T...............	23′	32′	29′
t...............	20′	18′	22′
$\frac{p}{t}$...............	5mgr,27	7mgr	3mgr,5
L_1...............	103cal,4	103cal,5	104cal,05

Moyenne = 103cal,65.

Le coefficient A, qui est d'autant plus grand que le gaz est plus voisin de son point critique, conduit à une diminution de 12 pour 100 sur la valeur de la chaleur latente L pour l'acide carbonique; cette correction est voisine de $\frac{1}{2}$ pour 100 pour l'acide sulfureux et le chlorure de

méthyle; il est probable qu'elle atteint cette grandeur pour le cyanogène et que sa chaleur latente est, à 0°, très voisine du nombre

$$L = 103^{cal}.$$

15. *Conclusions.* — Les chaleurs latentes à 0° que nous avons mesurées sont les suivantes :

	cal	
Chlorure de méthyle....	96,9	4,86
Acide sulfureux.........	91,7	5,90
Acide carbonique.......	56,25	2,48
Cyanogène..............	103,0	5,36

La deuxième colonne de ce Tableau donne les chaleurs latentes supportées à un même volume gazeux : $22^{lit},32$.

Ces constantes avec les températures critiques connues, auxquelles les chaleurs latentes sont nulles, fixent deux points de la courbe des chaleurs latentes de ces substances.

SUR LES CHALEURS DE FORMATION DES CARBONATES ALCALINS EN LIQUEUR TRÈS ÉTENDUE;

Par M. J.-A. MULLER.

Si l'on détermine les chaleurs de neutralisation d'un alcali caustique et d'un de ses carbonates par un même acide fort, tel que l'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions de température et de dilution, la chaleur de formation de ce carbonate, c'est-à-dire la chaleur de neutralisation de l'alcali caustique par l'acide carbonique, est égale, dans ces mêmes conditions, à la différence entre la chaleur de neutralisation du carbonate et de l'alcali caustique correspondant par ce même acide fort.

En me fondant sur ce principe, j'ai déterminé la chaleur de formation d'un certain nombre de carbonates

d'amines (¹); mais, dans ces premières déterminations, la majeure partie de l'anhydride carbonique, formé dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les carbonates, se dégageait à l'état gazeux et j'étais obligé, pour ramener la réaction à l'état dissous, de tenir compte du changement d'état éprouvé par l'acide carbonique. Pour faire cette correction, je déterminais la quantité d'acide carbonique resté en solution, après la neutralisation par l'acide chlorhydrique, dans le liquide contenu dans le calorimètre, et je comptais la différence entre l'acide carbonique ainsi retrouvé et celui mis à l'état de carbonate comme s'étant dégagé à l'état anhydre et ayant, par suite, dû absorber $5^{Cal},6$ par molécule, conformément aux déterminations de MM. Berthelot et J. Thomsen (*Essai de Méc. chim.*, II, p. 511).

En appliquant cette méthode, ainsi conduite, à la détermination des chaleurs de formation du carbonate et du bicarbonate de potasse, j'ai trouvé des nombres s'écartant d'une façon notable, surtout pour le bicarbonate, de ceux qu'avait obtenus M. Berthelot en neutralisant directement des solutions de potasse par des solutions d'acide carbonique.

Ne pouvant pas admettre qu'une méthode si directe, conduite par un expérimentateur aussi habile, puisse donner des résultats erronés, j'ai pensé, non sans raison, que la correction due à l'acide carbonique dégagé à l'état gazeux, conduite comme je l'ai dit, ne donnait pas de résultats exacts.

Ma méthode m'ayant donné respectivement $0^{Cal},4$ et $1^{Cal},2$ de moins que la méthode directe pour une molécule de carbonate et une double molécule de bicarbonate de potasse, j'ai augmenté de $0^{Cal},4$ toutes mes détermina-

(¹) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLIII, p. 213.

tions de chaleurs de formation des carbonates neutres et de $1^{Cal},2$ toutes celles des bicarbonates ([1]).

Cependant, de ce que les différences sont respectivement $0^{Cal},4$ et $1^{Cal},2$ pour le carbonate et le bicarbonate de potasse, il ne s'ensuit pas nécessairement que ces différences soient les mêmes pour les carbonates et les bicarbonates d'amines. Aussi cette indécision laissait-elle planer un certain vague sur mes nombres, et c'est pourquoi j'ai jugé utile de reprendre mes déterminations calorimétriques, en opérant en solution suffisamment étendue pour permettre à la totalité de l'acide carbonique, formé dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les carbonates, de rester en solution.

Dans ces nouvelles déterminations, je me suis servi d'un calorimètre en platine d'environ 650^{cc} de capacité, valant en eau $2^{gr},75$; ce calorimètre était entouré des deux enceintes composant l'appareil calorimétrique de M. Berthelot. Comme thermomètre, j'ai fait usage d'un thermomètre Baudin à échelle centésimale; la partie plongée valait en eau $0^{gr},8$.

Les liquides dont on se proposait de déterminer la chaleur de dilution (solutions d'amines caustiques ou carbonatées) étaient contenus dans une petite fiole en platine munie d'un thermomètre divisé par cinquièmes de degré, dont l'échelle avait été comparée, dans une série d'expériences préliminaires, à celle du thermomètre calorimétrique. Cette fiole, dont le col était entouré d'une bague en caoutchouc épais, permettant de la saisir sans échauffer le platine, était placée sur un morceau de feutre au centre d'une enceinte argentée; pour agiter la fiole, on se servait de la tige du thermomètre qui y était fixé à l'aide d'un bouchon.

L'acide chlorhydrique ayant servi aux neutralisations était

---

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XLIV, p. 191.

contenu dans un flacon d'environ 5^{lit}; la température de ce liquide acide était déterminée, à l'aide du thermomètre calorimétrique, avant et après chaque neutralisation (la variation de température dépassait rarement quelques centièmes de degré). La quantité de liqueur chlorhydrique devant servir aux neutralisations était puisée dans le flacon à l'aide d'une pipette de 50^{cc}, pouvant se vider en 15 secondes environ; avant de se servir du contenu de cette pipette, on la remplissait et on la vidait plusieurs fois de suite avec la liqueur chlorhydrique contenue dans le flacon. La quantité d'acide ainsi versée dans le calorimètre surpassait de quelques millièmes celle nécessaire à la neutralisation de la base libre ou carbonatée contenue dans celui-ci. Je me suis assuré, dans une expérience préliminaire, qu'en versant le contenu de deux pipettes de 50^{cc} de liqueur chlorhydrique, — puisée dans le flacon comme je viens de le dire, — dans 350^{cc} d'une liqueur chlorhydrique de même titre contenue dans le calorimètre, la température finale *observée* après le mélange correspondait, à $0^{\circ},002$ près, avec la température *calculée* d'après celle des 350^{cc} de liqueur contenue dans le calorimètre et la température de l'acide contenu dans le flacon de 5^{lit} : on peut donc admettre, en opérant comme il a été dit plus haut, que la liqueur chlorhydrique puisée avec la pipette a la température de celle contenue dans le flacon.

Pour déterminer la température moyenne du mélange de l'acide chlorhydrique, ou d'une solution d'alcali caustique ou carbonaté, avec le liquide contenu dans le calorimètre, on opérait d'après la règle indiquée par M. Berthelot (*Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 189). Comme la quantité de liquide ainsi ajoutée dans le calorimètre était toujours inférieure au dixième de la masse liquide contenue dans celui-ci et que les températures des deux liquides étaient voisines, il suffisait d'une connaissance

approximative de la chaleur spécifique de ces liquides pour permettre de calculer, avec toute l'exactitude désirable, la température moyenne du mélange. Ces chaleurs spécifiques approximatives pouvaient du reste être calculées facilement d'après les chaleurs spécifiques moléculaires des solutions de chlorures et de carbonates consignées dans l'*Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 500 et 503. Quant à la chaleur spécifique du mélange final contenu dans le calorimètre, il était connu beaucoup plus exactement, à cause de la grande dilution des liqueurs : en admettant pour la chaleur spécifique de l'eau à la température de 17° le nombre 1,001 (Regnault), j'ai trouvé que, dans tous les cas, on pouvait admettre pour la chaleur spécifique du liquide final le nombre 0,998 à moins de 0,001 près.

Chaque détermination comprenait huit ou neuf lectures thermométriques, dont deux ou trois pour déterminer la température de l'alcali caustique ou carbonaté ou bien celle de l'acide chlorhydrique devant être versés dans le calorimètre; trois pour déterminer la température initiale du liquide contenu dans celui-ci et trois pour la température finale. A chaque lecture, l'heure correspondante était notée, ce qui permettait, vu la faible variation de température des liquides, de calculer ces températures à un moment donné des manipulations.

En général, la lecture de la température finale, faite une minute ou une minute et demie après le mélange de l'acide et de la solution alcaline, concordait — correction faite du refroidissement — avec la lecture faite deux minutes ou deux minutes et demie après ce mélange; cependant, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le bicarbonate d'amylamine en solution étendue, la limite n'a été atteinte que deux minutes après le mélange de l'acide et de la solution du carbonate; dans l'action de l'acide carbonique dissous sur une solution de carbonate

neutre d'amylamine, le mélange a demandé trois minutes pour arriver à sa température maxima.

J'ai aussi déterminé la chaleur qui se dégage quand on verse une solution d'un alcali caustique ou d'un carbonate neutre dans une solution d'acide carbonique renfermant une quantité de cet acide telle, qu'après la formation du bicarbonate il y ait encore un excès d'acide carbonique correspondant à environ $0^{mol},3$ à $0^{mol},5$. Des expériences préliminaires m'ont du reste appris que la dilution d'une solution étendue de bicarbonate de triméthylamine dans l'eau pure et dans l'eau chargée d'acide carbonique absorbait sensiblement la même quantité de chaleur ; j'ai trouvé $-0^{Cal},40$ et $-0^{Cal},26$ pour la chaleur de dilution dans l'eau pure vers $16°,7$ et $-0^{Cal},23$ (à $15°,44$), pour la chaleur de dilution dans un même volume d'eau chargée d'acide carbonique. Ainsi l'acide carbonique dissous ne développe pas de chaleur sensible en agissant sur une solution de bicarbonate de triméthylamine : le même fait a été observé par M. Berthelot pour le bicarbonate d'ammoniaque (*Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 232). Il en résulte qu'on peut négliger l'influence due à l'excès d'acide carbonique sur le bicarbonate formé.

Je crois utile de rapporter ici les compositions des chloroplatinates des amines [1] dont j'ai fait usage pour ces déterminations calorimétriques ; dans les compositions calculées qui suivent, j'ai admis les poids atomiques suivants : $Az = 14,044$, $H = 1$, $C = 12$, $Cl = 35,457$, $Pt = 195,8$. Ce dernier nombre a été déterminé en incinérant un certain poids de chloroplatinate d'ammoniaque pur et cristallisé préparé avec un chlorhydrate d'ammoniaque précipité par l'alcool de sa solution aqueuse; j'ai ainsi obtenu, en opérant dans les mêmes conditions

[1] Pour la préparation de ces amines, voir ma thèse de doctorat, Thèse n° 7; Lille, 1886.

qu'avec les chloroplatinates d'amines, 1gr,054 de platine pour un poids de 2gr,3935 de sel double séché, à poids constant, à 108°; ce qui correspond à Pt = 195,8, en adoptant pour l'hydrogène, l'azote et le chlore les poids atomiques précédents.

Voici maintenant les compositions des chloroplatinates des amines dont j'ai fait usage dans mes déterminations calorimétriques.

Chloroplatinate de monométhylamine. — Ce sel, cristallisé en paillettes jaune d'or, m'a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $(AzH^2CH^3HCl)^2PtCl^4$.
Platine	41,33	41,43
Azote	6,02	5,94
Carbone	5,16	5,07
Hydrogène	2,59	2,54

Chloroplatinate de diméthylamine. — Ce corps cristallise en aiguilles jaune-orange; son analyse m'a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $[AzH(CH^3)^2HCl]^2PtCl^4$.
Platine	39,13	39,11
Carbone	9,34	9,59
Hydrogène	3,20	3,19

L'oxamate calcique correspondant à cette amine m'a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $[C^2O^3Az(CH^3)^2]^2Ca$.
Calcium	14,91	14,71
Azote	10,45	10,32

Choroplatinate de triméthylamine. — Ce sel, cristallisé en cristaux assez gros d'un rouge-orange, m'a donné à l'analyse les résultats que voici :

	Trouvé.	Calculé pour $[Az(CH^3)^3HCl]^2PtCl^4$.
Platine	36,88	37,04
Azote	5,17	5,30
Carbone	13,47	13,59
Hydrogène	3,90	3,77

Choroplatinate d'amylamine. — L'amine bouillant à 94°-96° m'a donné un chloroplatinate cristallisé en paillettes d'un jaune d'or renfermant :

	Trouvé.	Calculé pour $(AzH^2C^5H^{11}HCl)^2PtCl^4$.
Platine	33,49	33,49
Azote	4,97	4,80
Carbone	20,55	20,49
Hydrogène	4,80	4,79

L'amine libre était du reste entièrement précipitée par l'éther oxalique, à l'état de diamyloxamide.

L'hydrate de tétraméthylammonium a été obtenu en faisant agir l'oxyde d'argent humide sur l'iodure de tétraméthylammonium ; ce dernier, préparé en faisant agir l'iodure de méthyle sur une solution de triméthylamine pure (dont l'analyse du chloroplatinate correspondant a été donnée plus haut), renfermait, à l'état sec, 63,0 pour 100 d'iode, alors que le composé $Az(CH^3)^4I$ en exige 63,17 pour 100.

Une partie des amines, dont je viens de donner l'analyse des chloroplatinates, ayant déjà subi un certain nombre de régénérations (ébullition de leurs sels avec une solution de potasse), j'ai tenu à en vérifier la pureté à la fin de mes déterminations, en formant les chloroplatinates et en dosant le platine de ceux-ci ; j'ai ainsi trouvé les nombres suivants :

Chloroplatinates.	Poids.	Platine.	Platine pour 100.	Calculé (Pt=195,8).
	gr			
Monométhylamine..	1,4035	0,5820	41,47	41,43
Diméthylamine.....	2,0140	0,7910	39,28	39,11
Triméthylamine....	2,0680	0,7670	37,09	37,04
Monoisoamylamine.	1,2880	0,4325	33,58	33,49

Comme on le voit, ces nombres sont, à peu de chose près, identiques à ceux obtenus dans les analyses données plus haut.

Le carbonate de lithine, dont je me suis servi dans mes déterminations calorimétriques, a été préparé en lavant celui du commerce jusqu'à dissolution de la moitié environ de son poids ; le résidu a été traité, en suspension dans de l'eau, par un courant d'acide carbonique ; après dissolution de la presque totalité du précipité, le mélange a été filtré et le liquide filtré fut évaporé à moitié environ de son volume au bain-marie. Le précipité formé pendant cette concentration, séché vers 110°, m'a donné, à l'analyse, les nombres suivants :

2gr,5933 ont exigé 3gr,414 d'acide sulfurique (SO^4H^2) pour être neutralisés (au tournesol). 0gr,9518 m'ont donné 0gr,5595 d'anhydride carbonique ; on déduit de ces nombres la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Li^2O..............	40,35	40,58
CO^2...............	58,78	59,42
	99,13	100,00

Le bicarbonate de lithine a été préparé en dissolvant le carbonate précédent dans de l'eau chargée d'acide carbonique et en saturant la solution de ce gaz.

La lithine caustique a été obtenue en décomposant une quantité connue de sulfate de lithine (préparé avec le carbonate analysé) par une quantité équivalente de baryte.

Les Tableaux suivants résument les déterminations calorimétriques que j'ai faites.

Monométhylamine.

	Temp. initiale.	Élév. de temp.	Chaleur dégagée.	Mo…
	o	o	Cal	
$2\,HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ + $2\,AzH^2CH^3(2^{mol} = 34^{l},80)$........	15,535 14,591	0,681 0,695	26,10 26,64	26,…
$2\,HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ + $(AzH^2CH^3)^2CO^3H^2(1^{mol} = 35^{l},08)$.	16,315 16,009	0,249 0,245	9,59 9,45	9,…
$2\,HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ + $2\,AzH^2CH^3CO^3H^2$ $(2^{mol} = 34^{l},80)$. $(2^{mol} = 40^{l},15)$.	15,575 16,961	0,175 0,148	6,69 6,48	6,…
$2\,AzH^2CH^3(2^{mol} = 2^{lit},34)$ dissous dans $32^{l},81$ d'eau........................	15,541	0,006	0,20	0,…
$2\,AzH^2CH^3(2^{mol} = 2^{l},34)$ + $2\,CO^2$ $(2^{mol} = 49^{l},05)$. $(2^{mol} = 49^{l},15)$.	14,562 14,849	0,375 0,383	19,38 19,82	19,…
$(AzH^2CH^3)^2CO^3H^2(1^{mol} = 2^{lit},41)$ dissous dans 33^{l} d'eau................	16,051	−0,004	− 0,16	− 0,…
$(AzH^2CH^3)^2CO^3H^2$ $(1^{mol} = 2^{l},41) + CO^2$ $(1^{mol} = 33^{l},09)$. $(1^{mol} = 42^{l},57)$.	16,501 14,192	0,080 0,053	2,87 2,40	2,…

Diméthylamine.

	Temp. initiale.	Élév. de temp.	Chaleur dégagée.	Mo…
	o	o	Cal	
$2\,HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ + $2\,AzH(CH^3)^2(2^{mol} = 34^{l},70)$......	18,169	0,639	24,45	24,…
$2\,HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ + $[AzH(CH^3)^2]^2CO^3H^2(1^{mol} = 34^{l},80)$.	19,877 19,530	0,232 0,238	8,90 9,11	9
$2\,HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ + $2\,AzH(CH^3)^2CO^3H^2(2^{mol} = 34^{l},80)$.	16,607 18,378	0,177 0,168	6,77 6,45	6
$2\,AzH(CH^3)^2(2^{mol} = 2^{l},34)$ dissous dans $32^{l},71$ d'eau.....................	18,220	−0,003	− 0,11	− 0
$2\,AzH(CH^3)^2(2^{mol} = 2^{l},34)$ + $2\,CO^2(2^{mol} = 48^{l},76)$............	16,791	0,354	18,18	18
$AzH(CH^3)^2]^2CO^3H^2(1^{mol} = 2^{l},40)$ dis- …ous dans $32^{l},75$ d'eau.............	19,906 19,546	−0,018 −0,022	− 0,63 − 0,77	− 0
…$(CH^3)^2]^2CO^3H^2(1^{mol} = 2^{l},40)$ …$^2(1^{mol} = 32^{l},40)$..............	18,002	0,067	2,34	2



Triméthylamine.

	Temp. initiale.	Élév. de temp.	Chaleur dégagée.	Moy.
	o	o	Cal	
$HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ { $(2^{mol} = 35^{l},90)$...	14,586	0,458	18,08	
$+ 2Az(CH^3)^3$ { $(2^{mol} = 35^{l},60)$...	16,231	0,475	18,58	18,33
$HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ { $(1^{mol} = 35^{l},10)$.	15,058	0,268	10,35	
$+ [Az(CH^3)^3]^2CO^3H^2$ { $(1^{mol} = 35^{l},25)$.	14,529	0,266	10,31	10,33
$HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$	16,672	0,168	6,41	
$+ 2Az(CH^3)^3CO^3H^2(2^{mol} = 34^{l},65)$.	16,434	0,165	6,30	6,36
$Az(CH^3)^3(2^{mol} = 2^{l},35)$ { $33^{l},90$ d'eau.	14,629	0,003	0,10	
dissous dans......... { $33^{l},60$ » .	16,241	0,004	0,13	0,12
$Az(CH^3)^3(2^{mol} = 2^{l},35)$ { $(2^{mol} = 45^{l},15)$.	15,461	0,248	11,81	
$+ 2CO^2$ { $(2^{mol} = 48^{l},40)$.	14,923	0,228	11,66	11,73
$Az(CH^3)^3]^2CO^3H^2(1^{mol} = 2^{l},37)$				
dissous dans { $33^{l},08$ d'eau..........	15,080	—0,029	— 1,05	
{ $33^{l},23$ »	14,617	—0,033	— 1,19	— 1,12
$Az(CH^3)^3]^2CO^3H^2(1^{mol} = 2^{l},37)$				
$+ CO^2$ { $(1^{mol} = 33^{l},33)$............	14,723	0,068	2,44	
{ $(1^{mol} = 37^{l},49)$............	15,589	0,063	2,54	2,49

Hydrate de tétraméthylammonium.

	Température initiale.	Élévation de temp.	Chaleur dégagée.
	o	o	Cal
$2HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ $+ 2Az(CH^3)^4OH(2^{mol} = 34^{l},80)$.....	15,127	0,740	28,39
$2HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ $+ [Az(CH^3)^4]^2CO^3(1^{mol} = 34^{l},75)$...	17,057	0,209	7,98
$2HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ $+ 2Az(CH^3)^4CO^3H(2^{mol} = 34^{l},70)$...	16,321	0,169	6,45
$2Az(CH^3)^4OH(2^{mol} = 2^{l},47)$ diss. dans $32^{l},65$ d'eau.....................	15,109	0,012	0,44
$2Az(CH^3)^4OH(2^{mol} = 2^{l},47)$ $+ 2CO^3(2^{mol} = 52^{l},38)$............	16,527	0,415	22,90
$[Az(CH^3)^4]^2CO^3(1^{mol} = 2^{l},46)$ dissous dans $32^{l},64$ d'eau.................	17,069	—0,003	— 0,10
$[Az(CH^3)^4]^2CO^3(1^{mol} = 2^{l},46)$ $+ CO^2(1^{mol} = 32^{l},27)$..............	18,133	0,037	1,33

Monoisoamylamine.

	Temp. initiale.	Élév. de temp.	Chaleur dégagée.	M
	°	°	Cal	
$2HCl(2^{mol} = 3^l,25)$ + $2AzH^2C^5H^{11}(2^{mol} = 34^l,65)$.......	15,395 16,128	0,717 0,726	27,40 27,76	27
$2HCl(2^{mol} = 3^l,25)$ + $(AzH^2C^5H^{11})^2CO^3H^2(1^{mol} = 34,65)$.	16,375	0,290	11,07	11
$2HCl(2^{mol} = 3^l,25)$ + $2AzH^2C^5H^{11}CO^3H^2(2^{mol} = 34^l,70)$.	15,081	0,174	6,65	[illegible]
$2AzH^2C^5H^{11}(2^{mol} = 2^l,38)$ dissous dans $32^l,62$ d'eau......................	15,332 16,064	0,072 0,065	2,54 2,30	[illegible]
$2AzH^2C^5H^{11}(2^{mol} = 2^l,38)$ + $2CO$ 2^{mol} $48^l,84)$............	14,840	0,460	23,70	2[illegible]
$(AzH^2C^5H^{11})^2CO^3H^2(1^{mol} = 2^l,38)$ dissous dans $32^l,62$ d'eau.............	16,342	0,020	0,70	[illegible]
$(AzH^2C^5H^{11})^2CO^3H^2(1^{mol} = 2^l,38)$ + $CO^2(1^{mol} = 43^l,55)$..............	17,052	0,107	4,95	[illegible]

Lithine.

	Temp. initiale.	Élév. de temp.	Chaleur dégagée.	M
	°	°	Cal	
$2HCl(2^{mol} = 3^l,25)$ + $2LiOH(2^{mol} = 32^l,45)$...........	13,549 14,754	0,800 0,791	28,81 28,47	28
$2HCl(2^{mol} = 3^l,25)$ + $Li^2CO^3(1^{mol} = 32^l,45)$............	15,839 15,599	0,227 0,230	8,16 8,30	8
$2HCl(2^{mol} = 3^l,25)$ + $2LiCO^3H(2^{mol} = 35^l,00)$.........	15,501 14,320	0,167 0,172	6,43 6,64	6

Potasse.

	Temp. initiale.	Élév. de temp.	Chaleur dégagée.	M
	°	°	Cal	
$2HCl(2^{mol} = 3^l,25)$ + $2KHO(2^{mol} = 36^l,40)$...........	15,071	0,709	28,33	28
$2HCl(2^{mol} = 3^l,25)$ + $K^2CO^3(1^{mol} = 34^l,80)$...........	18,076	0,208	7,98	7
$2HCl(2^{mol} = 3^l,25)$ + $2KHCO^3(2^{mol} = 34^l,75)$..........	15,592 18,109	0,172 0,159	6,59 6,09	6

Soude.

	Temp. initiale.	Élév. de temp.	Chaleur dégagée.	Moy.
	o	o	Cal	
$2HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ + $2NaOH(2^{mol} = 36^{l},50)$	14,201	0,708	28,34	
	16,327	0,713	28,55	28,44
$2HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ + $Na^2CO^3(1^{mol} = 34^{l},70)$	16,127	0,207	7,91	7,91
$2HCl(2^{mol} = 3^{l},25)$ + $2NaHCO^3(2^{mol} = 34^{l},90)$	15,730	0,167	6,42	6,42

L'élévation de température des 50^{cc} de liqueur chlorhydrique ($2^{mol} = 3^{lit},25$) versés dans le calorimètre, contenant $498^{gr},7$ d'eau pure ($32^{lit},47$ pour $2HCl$), a été trouvée, dans deux déterminations, respectivement de $0°,012$ et $0°,014$ vers $18°$ de température : ce qui correspond à une chaleur de dilution moyenne, $a = 0^{Cal},47$ pour une double mol. $= 73^{gr}HCl$. En retranchant cette quantité de chaleur des chaleurs de neutralisation par l'acide chlorhydrique, déterminées plus haut, on obtient des nombres qui représentent les chaleurs de neutralisation, par l'acide chlorhydrique, des alcalis libres ou carbonatés, en solution théoriquement infiniment étendu. En effet, considérons, par exemple, les deux cycles suivants, où $N = 1950$ environ et où M représente un radical électro-positif monoatomique quelconque :

Premier cycle.

$$(2HCl + nH^2O) + \frac{N}{2}H^2O$$
$$= 2HCl + \left(n + \frac{N}{2}\right)H^2O \text{ dég.} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad a - \alpha$$

$$\left[2HCl + \left(n + \frac{N}{2}\right)H^2O\right] + \left(2MHO + \frac{N}{2}H^2O\right)$$
$$= 2MCl + (n + N + 1)H^2O \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots \quad x$$

Deuxième cycle.

$$\left(2\mathrm{MHO} + \frac{\mathrm{N}}{2}\mathrm{H^2O}\right) + \frac{\mathrm{N}}{2}\mathrm{H^2O}$$
$$= 2\mathrm{MHO} + \mathrm{N.H^2O}\ \text{dég} \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \beta$$
$$(2\mathrm{MHO} + \mathrm{N.H^2O}) + (2\mathrm{HCl} + n.\mathrm{H^2O})$$
$$= 2\mathrm{MCl} + (n + \mathrm{N} + 1)\mathrm{H^2O}\ \text{dég} \ldots\ldots\ldots \qquad \mathrm{A}$$

Or on a

$$x + a - \alpha = \mathrm{A} + \beta, \qquad \text{d'où} \qquad x = \mathrm{A} - a + \alpha + \beta.$$

Mais, d'après ce que l'on sait sur les chaleurs de dilution (*Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 394, 395, 399), on peut négliger, à cause de la grandeur de N, la somme $\alpha + \beta$ qui représente des chaleurs de dilution de solutions déjà très diluées : c'est-à-dire que $x = \mathrm{A} - a$ représente la chaleur dégagée dans l'action d'un alcali sur l'acide chlorhydrique en liqueur assez diluée pour qu'une nouvelle dilution ne change plus sensiblement la valeur de x.

Il en est évidemment de même pour les chaleurs de neutralisation, par l'acide chlorhydrique, des carbonates neutres et des bicarbonates rapportées dans ce travail. Enfin, les chaleurs de combinaison de l'acide carbonique dissous avec un alcali caustique ou un carbonate neutre dissous, diminuées des chaleurs de dilution de ces dernières solutions, représentent également les chaleurs de combinaison en solution théoriquement infiniment étendue.

En se basant sur les considérations que l'on vient de développer, il est facile de déduire des nombres consignés sur les Tableaux précédents, ceux qui composent le Tableau suivant.

En appelant A, A′, A″ les chaleurs de neutralisation, par l'acide chlorhydrique, des alcalis caustiques, des carbonates neutres et des bicarbonates alcalins ; A_2 et A_1 les chaleurs de neutralisation, par l'acide carbonique, des alcalis caustiques et des carbonates neutres ; a_2 et a_1 les chaleurs de dilution des dernières solutions alcalines, on peut en déduire les résultats que voici :

Chaleurs de neutralisation des alcalis par les acides chlorhydrique et carbonique en liqueurs très étendues.

Alcalis (deux molécules).	Chlorhydrates ou chlorures	Carbonates neutres		Bicarbonates	
	$x = A - 0{,}47$.	$x_1 = A_2 - a_2 - A_1 + a_1$.	$x' = A - A'$.	$x_2 = A_2 - a_2$.	$x'_2 = A - A''$.
Monométhylamine	25,90	16,61	16,85	19,40	19,78
Diméthylamine	23,98	15,25	15,45	18,29	17,84
Triméthylamine	17,86	8,00	8,00	11,61	11,97
Hydrate de tétraméthylammonium	27,92	21,03	20,41	22,46	21,94
Monoisoamylamine	27,11	17,03	16,51	21,28	20,93
Lithine	28,17	»	20,41	»	22,11
Potasse	27,86	20,20*	20,35	22,00*	21,99
Soude	27,97	20,50*	20,53	22,20*	22,02

* Ces nombres sont extraits de l'*Essai de Mécanique chimique* de M. Berthelot, t. II, p. 230.

Comme on le voit, l'accord entre les valeurs de x_1 et x'_1 d'une part, x_2 et x'_2 d'autre part, est assez satisfaisant, surtout si l'on a égard à la grande dilution à laquelle ces chaleurs de neutralisation ont été déterminées. Chaque lecture sur le thermomètre calorimétrique comporte, en général, une erreur inférieure à $0°,005$; or, chaque détermination calorimétrique exige la connaissance de deux températures : la température initiale et la température finale du mélange ; chacune de ces deux températures peut être entachée, outre l'erreur de lecture, d'une erreur provenant soit de la correction du refroidissement, soit de celle qui résulte de l'imparfaite connaissance de la chaleur spécifique et de la température des liquides que l'on mélange à celui contenu dans le calorimètre ; ces dernières erreurs, quoique devant être notablement inférieures aux erreurs de lecture dans mes expériences, peuvent cependant ne pas être négligeables. Si l'on remarque maintenant que chaque valeur x_1, x'_1 est le résultat de plusieurs déterminations calorimétriques et qu'une différence de température de $\pm 0°,01$ correspond à une différence de $\pm 0^{Cal},50$ à la dilution de 50^{lit} par double molécule d'alcali caustique, on reconnaîtra aisément que les différences trouvées entre les nombres afférents aux groupes des carbonates neutres et des bicarbonates sont, en général, tout à fait normales.

En comparant les nombres du dernier Tableau à ceux obtenus avec des solutions plus concentrées (¹), on remarque que ces dernières déterminations sont en général un peu plus fortes que celles obtenues avec des solutions plus concentrées; les différences sont même assez notables pour les nombres concernant la diméthylamine. Cependant je me suis assuré que les conclusions que j'ai tirées de mes premières déterminations calorimétriques, dans la

(¹) *Thèse de doctorat*, n° 7, Lille, 1886.

deuxième partie de mon travail [1], subsistent entièrement quand on adopte les nouveaux nombres.

Il n'est pas inutile de faire remarquer, en terminant, la grande différence qui existe entre les chaleurs de dilution des solutions des amines du méthyle et celle d'une solution d'amylamine, sensiblement de mêmes concentrations. Cette chaleur de dilution est presque égale à la moitié de la chaleur de dissolution dans l'eau de l'amylamine anhydre, chaleur que j'ai trouvée égale à $5^{Cal},9$ environ à la température de $15°,99$ ($16^{lit},54$ d'eau par double molécule d'amine). Le nombre élevé (2,42 en moyenne) obtenu pour la chaleur de dilution d'une solution relativement étendue d'amylamine ($2^{mol} = 2^{lit},38$) semble indiquer que les hydrates de cette base sont en grande partie dissociés, même dans ses solutions relativement assez étendues, et que ces hydrates n'acquièrent de stabilité que dans les solutions très étendues.

SUR LA DÉCOMPOSITION DES HYPOSULFITES PAR LES ACIDES;

PAR M. G. FOUSSEREAU.

Dans une série de recherches précédentes [2], j'ai appliqué la mesure des résistances électriques à l'étude de diverses réactions chimiques lentes, donnant lieu à des phénomènes réversibles, caractérisés par des équilibres déterminés à chaque température et à chaque pression. Une autre classe nombreuse de phénomènes lents est constituée par des réactions qui s'effectuent toujours dans le même

(1) *Thèse de doctorat* (*Théorie des réactions*).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, juillet, novembre et décembre 1887.

sens, mais dont la production exige souvent un temps fort long, et peut être suspendue, provoquée ou accélérée par certaines circonstances qu'il est intéressant de déterminer.

Quand on verse un acide dans une dissolution assez concentrée d'un hyposulfite, on sait que la liqueur se trouble au bout de quelques instants. Le radical acide des hyposulfites se dédouble en acide sulfureux et soufre laiteux qui se dépose peu à peu. Toutefois, si l'on répète cette expérience en opérant sur des dissolutions de concentrations décroissantes, le trouble est de plus en plus lent à apparaître, ne se manifeste plus bientôt que par une nuance bleuâtre et opaline de la liqueur, et finit même par devenir insensible au delà d'une certaine dilution. Le phénomène chimique se produit-il spontanément et avec une lenteur croissante dans ces cas extrêmes, ou l'acide hyposulfureux se conserve-t-il intact dans la liqueur, jusqu'au moment indéterminé où quelque circonstance accessoire provoque en un point de la masse le commencement de la réaction?

J'ai entrepris, pour résoudre cette question, une série d'expériences sur des mélanges d'acide chlorhydrique et d'hyposulfite de soude en proportions équivalentes et à des degrés de dilution divers. Les dispositions expérimentales employées ont été exposées déjà dans de précédents Mémoires. Les mesures de résistance, faites à des températures voisines de 15°, ont été réduites par le calcul à une même température pour être entièrement comparables.

Les mélanges étudiés ont été conservés pendant la durée de ces expériences dans des ballons en porcelaine. J'ai eu soin de constater qu'il ne s'y formait pas de traces appréciables d'acide sulfurique, dont la production amène une diminution de résistance, quand on laisse les mélanges exposés à l'air.

Pendant la période d'altération, la résistance du mélange va constamment en croissant, et tend à prendre, après un temps variable, une valeur très sensiblement égale aux $\frac{3}{2}$ de sa valeur primitive. En mêlant en proportions connues des mélanges récemment préparés à des mélanges de même composition primitive, dont la modification chimique est terminée, j'ai reconnu que les variations relatives de conductibilité résultant de l'altération sont peu éloignées d'être proportionnelles aux altérations elles-mêmes. On a donc une mesure approchée de ces dernières, en évaluant le rapport

$$d = \frac{\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R}}{\frac{1}{R_0}} = \frac{R - R_0}{R}.$$

Influence de la concentration. — Les expériences ont principalement porté sur quatre mélanges renfermant en équivalents par litre d'eau les quantités suivantes de sel et d'acide dissous :

$$\frac{1}{12,25}, \quad \frac{1}{66,53}, \quad \frac{1}{315,5}, \quad \frac{1}{1201}.$$

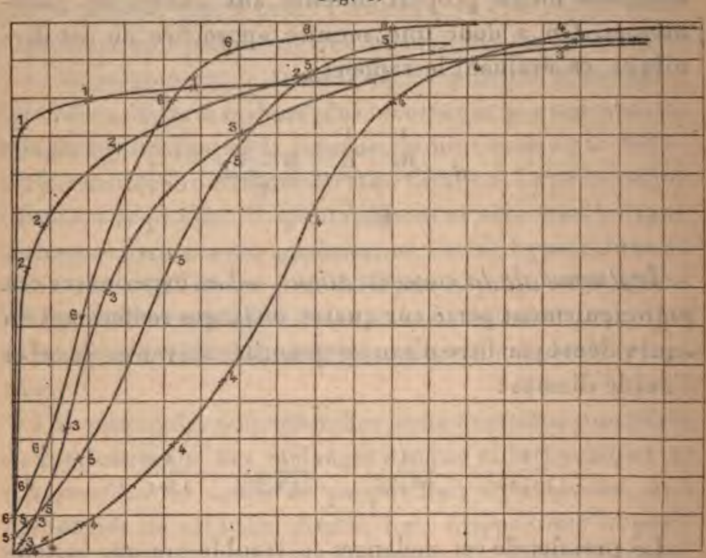
Le premier de ces mélanges se trouble presque instantanément, au moment même où l'on réunit les dissolutions d'acide et d'hyposulfite préparées séparément. La réaction n'est cependant pas terminée aussitôt après le mélange, car la résistance électrique augmente rapidement d'abord, puis de plus en plus lentement. Au bout d'un jour, l'accroissement de résistance est déjà devenu très lent. Mais il n'a pas encore fini de se produire après dix jours. La courbe 1 représente la marche du phénomène, les temps étant pris pour abscisses et les valeurs de α pour ordonnées. La grande vitesse de la réaction au début ne permet pas de déter-

miner d'une façon précise la forme de cette courbe dans le voisinage de l'origine.

Le second mélange, dont l'altération est figurée par la courbe 2, exige un temps plus long pour prendre son état définitif. Mais la marche générale du phénomène paraît être la même que dans le cas précédent.

Les deux derniers mélanges beaucoup plus étendus fournissent les courbes 3 et 4 qui présentent une inflexion caractéristique, légère pour le premier, très prononcée pour le second. Ainsi pour ces derniers liquides la réaction est très lente au début, puis s'accélère pour se ralentir de nouveau quand la décomposition est presque complète. Dans le cas du quatrième liquide, l'altération est encore à peine sensible après quarante et une heures.

Fig. 1.



On aura une idée assez nette de l'influence de la concentration, en remarquant que les temps nécessaires pour

obtenir dans chaque cas une altération correspondant à la moitié de la transformation totale ont été sensiblement les suivants :

Concentrations...	$\frac{1}{12,25}$,	$\frac{1}{66,53}$,	$\frac{1}{315,5}$,	$\frac{1}{1201}$
Temps..........	2^h	36^h	11^j	34^j.

Les Tableaux suivants renferment les résultats des mesures faites sur ces quatre mélanges. La première colonne contient les temps écoulés depuis le mélange des liqueurs, la deuxième les résistances réduites à 0°, et la troisième les variations relatives α de conductibilité, depuis le moment de la première mesure.

Concentration : $\frac{1}{12,25}$ *d'équivalent* (courbe 1).

Temps t	Résistance r.	α.
12^m	1079^{ohms} (1)	0
28	1134	0,0485
104	1264	0,1464
196	1318	0,1813
1^j	1501	0,2811
10	1540	0,2994
24	1555	0,3061

Concentration : $\frac{1}{66,53}$ *d'équivalent* (courbe 2).

11^m	4536^{ohms}	0
22	4550	0,0031
96	4677	0,0301
43^h	5579	0,1870
4^j	5783	0,2156
14	6178	0,2658
39	6622	0,3150
74	6847	0,3375

(1) Le premier chiffre 1079 ohms est nécessairement supérieur à la résistance initiale, puisque, dans ce premier cas, la liqueur a déjà subi une modification notable avant la première mesure.

Concentration : $\frac{1}{315,5}$ *d'équivalent.*

10m	19130ohms	0
105	19160	0,0016
1j	19250	0,0062
3	19550	0,0215
7	20820	0,0812
12	23120	0,1726
30	26450	0,2767
73	28700	0,3334

Concentration : $\frac{1}{1201}$ *d'équivalent.*

Temps *t*.	Résistance *r*.	α.
15m	67340ohms	0
128	67300	
41h	67470	0,0019
4j	68080	0,0109
9	68640	0,0189
21	72560	0,0719
28	76030	0,1143
39	86410	0,2207
50	95650	0,2960
61	99830	0,3255
73	102420	0,3425

Influence de la température. — L'élévation de la température a pour effet d'accélérer la réaction, comme on pouvait s'y attendre, mais en lui conservant ses caractères essentiels. La période d'accroissement dans la vitesse d'altération se restreint à mesure que la température s'élève, de sorte que les courbes représentatives correspondant aux liqueurs très diluées tendent à se rapprocher de la forme de celles qui correspondent aux liqueurs concentrées. Les résultats suivants, relatifs au mélange de concentration $\frac{1}{1201}$ d'équivalent, pour la température 100°, montrent qu'à cette température le phénomène devient quelques centaines de

fois plus rapide qu'à la température ordinaire; mais on observe encore le passage de la vitesse d'altération par une certaine valeur maxima.

Concentration : $\frac{1}{1201}$ *d'équivalent. Température :* 100°.

Temps t.	Résistances R.	α.	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}$.
0m	67340	0	»
6	67660	0,0047	0,00078
28	69820	0,0355	0,00140
61	76120	0,1153	0,00242
122	86310	0,2198	0,00171

Cause de l'accélération initiale. — Nous avons montré plus haut que l'altération s'accélère spontanément au début, pendant une période dont la durée dépend de la concentration. Cette circonstance ne paraît pouvoir être attribuée qu'à la présence d'un ferment organisé provoquant la réaction par son développement ou à une action spéciale, exercée sur le milieu ambiant, par un ou plusieurs des produits qui résultent de la réaction elle-même.

La première hypothèse a dû être complètement écartée à la suite des expériences suivantes, dans lesquelles on a opéré sur des liquides stérilisés par leur maintien pendant une demi-heure à la température d'ébullition de l'eau. Ces liquides ont été chauffés dans des appareils formés de deux tubes concentriques, dont le plus extérieur était séparé de l'atmosphère par une pointe effilée. Le tube extérieur contenait l'acide chlorhydrique, le tube intérieur l'hyposulfite de soude. Après avoir fermé la pointe à la lampe, on laissait refroidir l'appareil, puis en le retournant et en l'agitant, on provoquait le mélange des deux liquides. Dans ces conditions, le phénomène se

comporta exactement de la même manière qu'à l'air libre, pour des liquides de composition identique.

Il ne restait plus qu'à examiner si la présence des produits de la réaction favorise la formation ultérieure de ces mêmes produits. Pour reconnaître s'il en est ainsi, j'ai ajouté, à un mélange récemment préparé, de petites quantités d'un mélange ancien de même composition [1], et j'ai comparé entre elles les variations de résistance éprouvées par le liquide ainsi additionné et par le mélange récent pris à l'état de pureté.

Les expériences ont été faites notamment avec un liquide renfermant $\frac{1}{1201}$ d'équivalent par litre. On a ajouté à deux masses de ce mélange récemment préparées respectivement $\frac{1}{26}$ et $\frac{1}{13}$ de leur volume d'un mélange de même concentration préparé depuis plusieurs mois.

Voici les résistances observées, après des temps égaux, sur le liquide récent pur et sur les liquides modifiés.

Temps t.	R. A. Liquide pur.	R. B. Addition : $\frac{1}{26}$.	R. C. Addition : $\frac{1}{13}$.
15^m	67340	68140	69000
170	»	68190	69100
41^h	67470	68680	70370
4^j	68080	69400	72400
9	68640	71750	79750
21	72560	83430	95990
28	76030	90720	100700
39	86410	98380	101970
50	95650	100930	102820

On en déduit, pour les mêmes époques, les altérations suivantes :

---

(1) Dans les liqueurs les plus étendues, le soufre produit demeure en suspension dans le liquide pendant un temps très long.

Temps t.	α. A. Liquide pur.	α. B. Addition : $\frac{1}{26}$.	α. C. Addition : $\frac{1}{13}$.
15^m	0	0,0118 (1)	0,0241 (1)
170	0	0,0124	0,0255
41^h	0,0019	0,0195	0,0431
4^j	0,0109	0,0297	0,0699
9	0,0189	0,0615	0,1556
21	0,0719	0,1929	0,2985
28	0,1143	0,2577	0,3313
39	0,2207	0,3155	0,3396
50	0,2960	0,3328	0,3451

Ces résultats ne laissent aucun doute sur la très grande accélération communiquée à la réaction par la présence d'une petite quantité de liquide déjà altéré. La comparaison des valeurs correspondantes de α montre, par exemple, qu'au bout des neuf premiers jours la variation relative de conductibilité a été, pour le liquide B, 3,25 fois plus grande et, pour le liquide C, 8,23 fois plus grande que pour le liquide A. Si l'on ajoute seulement à la dissolution fraîche $\frac{1}{200}$ de liquide modifié, l'on observe déjà une accélération très appréciable.

Les trois séries A, B, C sont figurées par les courbes 4, 5, 6. D'après ces courbes, l'inflexion qui correspond au maximum de la vitesse d'altération se produit dans la série A vers le trente-septième jour, tandis qu'on l'observe vers le dix-huitième et le neuvième dans les séries B et C. En outre, cette inflexion est moins marquée dans ces dernières séries.

La présence du réactif altéré tend à donner immédiatement à l'altération sa vitesse maxima.

Remarquons enfin que l'état d'une dissolution addi-

(1) L'altération initiale correspond à la présence de la dissolution ancienne déjà altérée et plus résistante que la dissolution fraîche.

tionnée de $\frac{1}{n}$ de liquide ancien n'est pas le même que celui d'une dissolution parvenue spontanément à la fraction $\frac{1}{n}$ de son altération totale. Si ces liquides étaient identiques, l'effet de l'addition consisterait à avancer d'un temps déterminé la marche du phénomène, sans en changer les phases ultérieures. Les courbes 5 et 6, transportées parallèlement à elles-mêmes suivant une direction horizontale, devraient venir coïncider exactement avec la courbe 4, ce qui n'a pas lieu. Les observations suivantes permettent d'interpréter ces particularités.

Quand on examine au microscope une goutte d'un mélange de concentration moyenne qui commence à se troubler, on aperçoit une multitude de globules arrondis d'une extrême petitesse, formés par le soufre précipité à l'état amorphe. Ces globules sont animés du mouvement brownien. Ils s'agitent individuellement en tous sens dans le liquide, se heurtent et finissent par s'accoler les uns aux autres. Ils forment alors des chapelets de grains qui, peu à peu, grossissent, deviennent immobiles et tombent au fond du liquide. Tout le précipité recueilli au fond des vases présente cette structure en granules arrondis.

Il est naturel de penser que l'accélération de la réaction est due à la présence de ces globules qui provoquent, par leur présence, la précipitation du soufre à leur surface, à peu près comme les cristaux d'une substance dissoute provoquent la précipitation d'une dissolution sursaturée, mais avec une vitesse moindre.

Je me suis assuré que telle est bien la nature du phénomène, en recommençant les expériences citées plus haut, d'une part, avec addition au mélange frais de la liqueur altérée, après sa filtration, ce qui ne produit aucun effet appréciable ; d'autre part, avec addition d'une petite quan-

tité du précipité recueilli au fond des récipients. On obtient, dans ce dernier cas, une accélération appréciable, mais beaucoup moins sensible que dans les expériences exposées plus haut, parce que le précipité ne demeure plus aussi facilement en suspension dans le liquide où on l'introduit.

Enfin en ajoutant à une liqueur du soufre octaédrique réduit en poudre, on observe encore une légère accélération tenant vraisemblablement à ce que le soufre employé contient quelques traces de soufre amorphe. La vitesse initiale d'altération est arrivée, dans ce dernier cas, à dépasser la vitesse normale d'environ $\frac{1}{8}$ de sa valeur.

Il est facile de comprendre maintenant pourquoi les courbes d'altération 4, 5, 6, ne peuvent être amenées à coïncider par une simple translation. Si la dissolution observée n'a pas été additionnée de liquide déjà altéré, les globules de soufre naissent simultanément en un grand nombre de points et demeurent relativement petits et nombreux. Si, au contraire, on introduit tout d'abord une petite quantité de liquide altéré, les globules appartenant à ce liquide remplissent l'office de centres d'attraction. C'est principalement à leur surface que s'effectue le dépôt ultérieur, et la formation de globules nouveaux reste très restreinte. Ces masses, déjà volumineuses, proquent une réaction rapide et leur nombre augmente peu.

Pour m'assurer que les choses se passent réellement ainsi, j'ai répété les mêmes expériences sur des liquides plus concentrés, renfermant de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{300}$ d'équivalent par litre. On peut alors suivre le phénomène, non seulement par la mesure de la résistance, mais par la différence d'aspect que présentent les dissolutions dans les phases successives de leur transformation. Si, par exemple, on abandonne à elle-même une dissolution au $\frac{1}{125}$ d'équiva-

lent, on la voit commencer à se troubler au bout de deux heures environ. Elle prend une teinte violacée opaline et renferme des éléments solides très nombreux et très petits.

Le lendemain, la portion supérieure de la liqueur redevient limpide, et la masse solide descend vers le fond, en formant une sorte de voile d'apparence gélatineuse. Si, au contraire, on a ajouté dès le début $\frac{1}{10}$ de liquide déjà altéré, de même composition, la liqueur prend une teinte blanche et montre au microscope des globules relativement gros. Le dépôt qui s'effectue ensuite au fond du vase présente, à l'œil nu, l'aspect de petites masses grenues sans continuité.

En résumé, la décomposition des hyposulfites par les acides est un phénomène progressif d'autant plus lent, que la dilution est plus grande et que la température est plus basse. Ce phénomène, qui consiste en une précipitation de soufre amorphe accompagnant une production d'acide sulfureux, s'accélère spontanément à partir de son début, atteint un maximum de vitesse, puis se ralentit.

L'accélération est due à la présence du soufre déjà précipité et peut être obtenue artificiellement par l'introduction de globules de soufre tout formés, à la surface desquels le dépôt s'effectue de préférence. Le liquide dépouillé de soufre ne produit pas d'effet. Le soufre octaédrique, dont la structure diffère beaucoup de celle du soufre amorphe précipité dans la réaction, ne produit qu'une accélération peu sensible du phénomène.

SUR DEUX NOUVEAUX CHLORURES D'INDIUM ET SUR LA DENSITÉ DE VAPEUR DES CHLORURES D'INDIUM, DE GALLIUM, DE FER ET DE CHROME;

PAR MM. L.-F. NILSON ET OTTO PETTERSSON.

D'après les résultats qui ressortent de nos recherches sur le chlorure d'aluminium [1] et qui sont si décisifs pour la trivalence de cet élément, il était fort à désirer qu'on fît la revision des indications antérieures sur le poids moléculaire des chlorures d'autres éléments du même groupe. A la fin de notre Mémoire, nous avons donc engagé les expérimentateurs qui avaient travaillé sur ce sujet à faire cette revision. En réponse, nous reçûmes tout de suite une lettre de M. Lecoq de Boisbaudran, où il nous invite à reprendre nous-mêmes la recherche sur le gallium, en même temps qu'il a l'obligeance de nous remettre une certaine quantité de ce métal précieux. M. Clemens Winkler exprima le même désir quant à l'indium et au gallium, et voulut bien aussi mettre à notre disposition une certaine quantité des deux métaux rares. Aujourd'hui, nous avons exécuté le travail en question, en employant les matériaux que l'on nous a fournis si généreusement et la provision que nous avions nous-mêmes. En communiquant ici les résultats obtenus, nous ferons remarquer que la quantité de gallium dont nous avons disposé, malgré la libéralité des deux savants, ne fut pas suffisante pour une recherche aussi étendue sur les chlorures de gallium que nous l'aurions désiré.

M. V. Meyer [2], qui, on le sait, a déterminé préalable-

---

(1) *Oefversigt af K. Vetenskaps Akad. foerh.*; 1887, n° 8 (*Zeitschr. f. phys. Ch.*, I, p. 459; 1887).

(2) GRUNEWALD et V. MEYER, *Berl. Ber.*, t. XXI, p. 687; 1888.

ment la densité de vapeur des chlorures de fer, s'est réservé à lui-même la revision du chlorure ferrique et a déjà publié, il y a quelque temps, les résultats de cette recherche; mais il nous a invités, en particulier, à fixer le poids moléculaire du chlorure ferreux, ce qui nous a amenés à faire sur ce chlorure deux expériences qui seront communiquées ci-dessous.

De même, il nous paraît intéressant d'examiner aussi les chlorures de chrome, d'autant plus que la densité de vapeur de ces combinaisons n'a pas été déterminée jusqu'à présent, que nous sachions.

Par les indications qui suivent, on verra que nous avons exécuté plusieurs expériences dans des vases en porcelaine, sans indiquer exactement la température d'expérience. Vers la fin du travail, il se produisit dans le cylindre de platine une fissure minime, sensible au feu le plus intense du fourneau sous la pression simultanée, de manière que le niveau du mercure dans le tube à mesurer ou du liquide dans le manomètre différentiel (¹) ne demeurait pas constant pendant deux ou trois minutes, mais changeait lentement. Sans pouvoir, avant l'achèvement de cette recherche, attendre la réparation de l'appareil, qui ne peut s'exécuter qu'à Paris, nous avons fait dans la suite toutes les expériences dans des vases en porcelaine de Bayeux, en employant le fourneau seul ou combiné à un soufflet Schlœsing, et en estimant la température approximativement selon l'expérience acquise pendant nos recherches précédentes.

(¹) Quant à l'appareil employé et aux arrangements d'expérience, nous renvoyons le lecteur à notre Mémoire précédent *Sur la détermination de la densité de vapeur* (*Ann. de Ch. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. IX, p. 554; 1886). Remarquons seulement ici que la capacité de l'appareil en platine employé dans cette recherche est égale à 118^{cc},19 pour le cylindre (diamètre, à peu près 25^{mm}; hauteur, 240^{mm}) et 7^{cc},48 pour la tige (diamètre, 5^{mm},6; hauteur, 300^{mm}). Dans les expériences avec le trichlorure de chrome, la capacité du cylindre était 116^{cc},66.

Quelques expériences ont été faites dans la vapeur de mercure, de soufre ou de chlorure stanneux, substances qu'on fait bouillir dans des tubes de verre de la Thuringe. On peut facilement tenir les vapeurs de mercure et de soufre à la hauteur nécessaire dans ce tube-manteau à l'aide d'une lampe Finkener à cinq becs, en l'entourant d'un carton d'asbeste. Mais le chlorure stanneux exige une chaleur plus haute; au feu d'un chalumeau à soufflet, la partie inférieure du tube se chauffe au rouge sombre, chaleur que le verre supporte pourtant très bien, vu que le chlorure bout à une température constante de 606° C., selon MM. Grünewald et V. Meyer (1). Prenant soin que les substances ne refroidissent pas dans le tube-manteau, on peut faire plusieurs expériences de suite sans courir risque de voir le tube se fêler. A la fin de la série d'expériences, on verse naturellement les substances encore chaudes et coulantes du tube-manteau.

I. — *Chlorures d'indium.*

On connaît une seule combinaison entre l'indium et le chlore, dont on peut exprimer la composition par la formule In^2Cl^6 ou $InCl^3$. Lorsqu'on chauffe de l'indium dans du chlore, il fond et émet des vapeurs blanches de ce chlorure, qui forme des cristaux d'un blanc de neige, volatils au rouge foncé sans fondre.

Dans une étude étendue des combinaisons de l'indium, M. Winkler (2) a observé, en 1867, que le métal fond d'abord dans le chlore en une masse brun foncé. Sans avoir pu examiner cette substance liquide, il présume pourtant qu'elle est un chlorure inférieur, peut-être analogue au sous-oxyde d'indium qu'il a préparé sous la forme

(1) *Zeitschr. f. phys. Ch.*, II, p. 184; 1888. — *Berl. Ber.*, t. XXI, p. 22; 1888.
(2) *Journ. f. prakt. Ch.*, CII, p. 296; 1867.

d'une poudre noire, terne, pyrophorique à chaud, en chauffant l'oxyde jaune du métal dans de l'hydrogène à 300° C.

Nous avons trouvé que l'indium forme trois chlorures, distincts et stables à l'état gazeux, et nous allons décrire ici la préparation, les propriétés et la composition de ces chlorures.

a. Trichlorure d'indium $InCl^3$.

L'indium métallique demeure inattaqué dans un courant de gaz chlorhydrique sec et pur à la température ordinaire; à chaud, il s'en forme un chlorure tout à fait inconnu jusqu'ici : $InCl^2$ (*voir* ci-dessous I*b*) qui, doucement chauffé dans un excès de chlore, se transforme facilement en trichlorure avec toutes les propriétés indiquées par M. Winkler.

La littérature ne présente qu'une seule expérience sur la densité de vapeur de ce trichlorure, exécutée par MM. C. et V. Meyer [1], au rouge blanc commençant, dans un fourneau convenable et dans un tube de verre réfractaire couvert d'une couche d'argile; elle donna la valeur 7,87 au lieu de 7,584, que la théorie exige pour la formule $InCl^3$. Le chlorure d'indium a donc la composition indiquée et le métal est, par conséquent, un élément trivalent, disent les auteurs, et ils décrivent leurs expériences ainsi :

« Le chlorure d'indium ne se volatilise pas dans la vapeur du perchlorodiphényle, bouillant fort au-dessus de 440° C., et ne se sublime que lentement dans le pentasulfure de phosphore à 530° C. Au rouge foncé, il prend l'état gazeux, mais point du tout brusquement, ce qu'il ne fait qu'au commencement du rouge blanc. L'hypothèse que le chlorure d'indium à l'état gazeux est un mélange de Cl^2 et d'un chlorure d'indium In^2Cl^4, qui n'existe pas

(1) *Berl. Ber.*, t. XII, p. 611; 1879.

libre, cette hypothèse est improbable, parce que l'indium ne forme aucune suite de dérivées correspondant aux sels d'oxyde ferreux, mais une seule série de combinaisons, tout comme l'aluminium. En outre, on n'a pas été en état de découvrir du chlore libre dans l'appareil après l'expérience ; le chlorure s'y retrouve tout à fait inaltéré, formant des cristaux brillants. »

Cependant l'indium formant, comme nous l'avons déjà indiqué et comme on le verra prochainement, non seulement un dichlorure, mais aussi un monochlorure, tous les deux stables à l'état gazeux, les remarques citées des deux savants allemands sont tout à fait sans force. Il faut donc reprendre l'étude du trichlorure.

Pour l'obtenir à l'état pur, nous avons préparé d'abord dans chaque cas du trichlorure, en chauffant une quantité du métal convenable pour l'expérience dans un courant modéré de gaz chlorhydrique qui traversait un tube de verre, étiré et formant plusieurs sections, en recueillant l'hydrogène qui s'y dégageait de l'appareil *Schiff*. Après en avoir préparé le trichlorure par l'action d'un courant de chlore pur et sec, nous l'avons sublimé dans une autre partie du tube dans une atmosphère d'acide carbonique sec, pour en éloigner toute trace de chlore libre. Au bout du tube, un peu élargi en forme d'entonnoir, nous avons fixé ensuite un petit tube de platine de 20^{mm} à 25^{mm} de longueur de la manière qu'indique la figure.

Fig. 1.



Le petit tube en platine *a* se trouve ainsi intercalé entre deux embouchures *b* et *c*. En tournant le platine avec soin et persévérance dans le bout doucement étiré du tube de verre, on peut obtenir sans difficulté une jointure parfaitement hermétique entre le verre et le platine. Les tubes étant entièrement cylindriques et doucement étirés, le

platine demeure très adhérent entre eux, même quand on sublime le chlorure au dedans, opération qui se fait dans un courant d'acide carbonique; et, le platine se refroidissant facilement, le chlorure, quelleque soit sa volatilité, se condense presque entièrement dans le tube de métal. On forme le tube refroidi et dégagé en une capsule au moyen de pinces, et, ayant pesé non seulement le tube de platine vide, mais aussi la capsule remplie du chlorure dans un petit tube de verre bien fermé, on connaît ainsi le poids de la substance qui, dans nos expériences, correspond à peu près aux quantités que la théorie exige, comme nous le verrons ci-dessous.

Densité de vapeur du trichlorure d'indium.

TABLEAU I.

EXPÉRIENCES.	DÉTERMINATION de la température.			DÉTERMINATION de la densité de vapeur.			OBSERVATIONS.
	Volume du gaz chassé.	Tempér. du tube à mesurer.	Température de l'expérience calculée.	Chlorure pesé.	Volume du gaz chassé à 0° et 0m,760.	Densité trouvée.	
	cc	o C.	o C.	gr	cc		
1....	»	»	440 (1)	»	»	»	Vaporisation minime.
2....	»	15,8	606 (2)	0,0635	6,022	8,156	Vaporisation lente.
3....	92,984	14,8	850	0,0671	7,021	7,391	Vaporisation brusque.
4....	98,165	14,8	1048	0,0560	6,447	6,716	
5....	»	13,1	1100-1200 (2)	0,0573	7,110	6,234	

(1) Dans la vapeur de soufre

(2) Dans la vapeur du chrome stanneux.

(3) La détermination exacte d*a* la température n'a pas été possible par suite d'une fissure minime à l'appareil de platine; la chaleur dominante dans le fourneau était évidemment beaucoup plus haute que dans l'expérience 4.

La valeur théorique (1) pour la densité de vapeur du chlorure $InCl^3$ est égale à 7,548.

(1) Les valeurs des poids atomiques des éléments données par

Dans l'expérience 1, exécutée dans la vapeur de soufre, la quantité du gaz chassé ne fut pas mesurable, le niveau du mercure demeurant tout à fait invariable. Sur les parois du réservoir en verre employé, nous avons observé pourtant plusieurs cristaux du trichlorure en petites tables hexagonales, bien développées, irisées et brillantes.

Nous avons donc vu se confirmer les faits indiqués par MM. C. et V. Meyer, savoir que le trichlorure d'indium ne se volatilise pas sensiblement à 440° C., et qu'il a, à une température plus haute, qui doit se trouver, d'après nos expériences, entre 606° et 850° C. une densité correspondant à la valeur conclue de la formule $InCl^3$, ou 7,548. Dans la vapeur de chlorure stanneux, la densité est assurément plus grande; mais, la volatilisation du trichlorure d'indium se faisant assez lentement à cette température, il n'y a probablement aucune température inférieure où un chlorure de la densité 15,168, correspondant à la formule In^2Cl^6, puisse exister à l'état gazeux.

Suivant les expériences 4 et 5, le trichlorure d'indium se dissocie continuellement aux températures plus élevées que 850° C., sans doute en chlorures inférieurs et chlore libre.

b. Dichlorure d'indium $InCl^2$.

Dans un courant de gaz chlorhydrique, exempt d'air et d'humidité, l'indium métallique donne à la température de fusion le dichlorure, en dégageant de l'hydrogène; d'abord il se forme un liquide brun foncé contenant du monochlorure (*voir* ci-dessous I*c*) qui, cependant, dès que l'acide chlorhydrique est en excès, devient toujours plus clair pour prendre finalement une couleur stable d'ambre jaune. Il contient donc du dichlorure parfaite-

MM. L. Meyer et Seubert sont employées pour tous les calculs de ce Mémoire.

ment pur. Refroidi, il se solidifie en une masse blanche, cristalline, et, plus fortement chauffé, se volatilise, en déposant des aiguilles blanches dans le tube en avant de la flamme. Par distillation du chlorure dans l'acide carbonique sec et pur, on enlève l'acide chlorhydrique qui y adhère encore.

A l'air sec, le dichlorure d'indium se maintient inaltéré ; à l'air humide, il absorbe avidement l'eau et ne peut subsister dans la solution aqueuse. Avec de l'eau, il se décompose instantanément avec une couleur rougeâtre (du monochlorure qui s'y présente comme terme intermédiaire) en trichlorure, qui se dissout, et indium qui se dépose sous la forme de masses grises et spongieuses qu'on peut facilement comprimer en un seul morceau d'aspect métallique à l'aide d'une baguette de verre. Cette décomposition se produit naturellement suivant l'équation

$$3\,InCl^2 = 2\,InCl^3 + In.$$

En traitant le dichlorure d'indium par l'eau, nous avons trouvé la quantité d'indium précipitée un peu inférieure à la valeur qu'exige cette équation, fait qui dépend sans doute de la formation d'une certaine quantité d'oxychlorure aux dépens de l'oxygène présent.

La composition du nouveau chlorure ressort des synthèses et des analyses qui suivent :

Synthèse 1. — $0^{gr},0573$ du métal ont donné, chauffés dans le gaz chlorhydrique, les quantités suivantes d'hydrogène à 0° C. et $0^{m},760$:

	Trouvé.		Calculé.	
Hydrogène.....	$11^{cc},04$	$0^{gr},000988$	$11^{cc},28$	$0^{gr},001010$

Du métal pesé, $0^{gr},0573$, on a sublimé dans la capsule de platine et employé pour l'expérience 3 ci-dessous $0^{gr},0904$ de dichlorure d'indium, pendant que le poids théorique est égal à $0^{gr},0929$.

Synthèse 2. — $0^{gr},0966$ de métal ont donné de la même manière :

	Trouvé.		Calculé.	
Hydrogène.....	$18^{cc},60$	$0^{gr},001665$	$19^{cc},02$	$0^{gr},001703$

Synthèse 3. — $0^{gr},1203$ d'indium ont donné $0^{gr},1940$ de dichlorure, employé à l'analyse suivante, au lieu de $0^{gr},1964$ que la théorie exige.

Analyse. — $0^{gr},1940$ de dichlorure ont donné, après traitement avec de l'eau, dans la solution $0^{gr},3013$ de chlorure d'argent, contenant $0^{gr},0745$ de chlore, et $0^{gr},1008$ d'oxyde d'indium ou $0^{gr},0832$ de métal, pendant que l'indium métallique précipité était égal à $0^{gr},0374$.

Ou, pour 100 :

	Trouvé.		Calculé.	
Indium, à l'état métallique....	19,28	62,16	20,53	61,58
Indium, à l'état d'oxyde dissous.....................	42,68		41,05	
Chlore......................		38,41		38,42
		100,57		100,00

Densité de vapeur du dichlorure d'indium.

TABLEAU II.

EXPÉRIENCES.	DÉTERMINATION de la température.			DÉTERMINATION de la densité de vapeur.			OBSERVATIONS.
	Volume du gaz chassé.	Température du tube à mesurer.	Température d'expérience calculée.	Chlorure pesé.	Volume du gaz chassé à 0° et 0m,760.	Densité trouvée.	
	cc	o C.	o C.	gr	cc		
1...	96,440	15,2	958	0,0592	5,965	7,675	Dans des vases en platine.
2...	100,608	15,8	1167	0,0719	8,496	6,545	
3...	»	»	1300-1400	0,0904	10,865	6,435	Dans des vases en porcelaine.

La densité de vapeur du chlorure $InCl^2$ est égale à 6,362.

Le dichlorure d'indium, qui ne peut exister dans une solution, est par conséquent une combinaison très stable,

même aux températures les plus hautes. La densité trouvée est à 958° C. notablement plus grande que la formule ne l'exige; plus haut, au contraire, elle est tout à fait normale.

c. Monochlorure d'indium InCl.

L'indium métallique en excès, doucement chauffé dans un courant modéré d'acide chlorhydrique, forme, comme nous l'avons déjà remarqué, un liquide rouge foncé, réaction qui indique l'existence d'un chlorure encore inférieur, sans doute identique au produit que M. Winkler a observé en traitant le métal par le chlore, sans l'examiner davantage.

Pour préparer cette combinaison dans un état de pureté parfaite, nous avons transformé d'abord une quantité pesée du métal en dichlorure, puis distillé ce chlorure dans un courant d'acide carbonique dans la partie suivante du tube étiré, où se trouvait une quantité d'indium un peu plus grande que celle-là, et enfin séparé en soudant ladite partie du tube. En chauffant le tube fermé sur la flamme libre, la réaction s'est produite tout de suite, le liquide se colorant en rouge de sang et formant des gouttes nombreuses qui, à peine adhérentes au verre, refroidies, se solidifient en des masses roussâtres à peu près de l'aspect de l'hématite. Le petit excès du métal se retrouva en un petit globule dans le tube, après que le chlorure en eut été chassé dans un courant d'acide carbonique, comme la synthèse ci-dessous l'indique.

Le chlorure fondu forme en couches minces un liquide rouge foncé qui est presque noir en couches plus épaisses. Il est très déliquescent et se décompose à l'air humide, prenant une couleur grise d'indium, qui se dépose en même temps que le trichlorure formé se dissout dans l'eau. Le monochlorure d'indium se décompose instantanément avec l'eau, suivant l'équation

$$3\,InCl = InCl^3 + In^2,$$

à laquelle s'applique la remarque que nous avons faite ci-dessus quant à la décomposition du dichlorure dans l'eau.

Synthèse. — $0^{gr},1100$ d'indium métallique sont chauffés dans du gaz chlorhydrique et transformés en dichlorure qu'on a laissé agir à une chaleur modérée sur $0^{gr},1160$ d'indium, dans un tube scellé. Après avoir distillé du tube le chlorure rouge formé, on y retrouva un petit globule métallique, pesant $0^{gr},005$ au lieu de $0^{gr},006$. Selon la théorie, $0^{gr},2200$ d'indium donnent $0^{gr},2886$ de monochlorure, pendant que la quantité retrouvée était égale à $0^{gr},2741$, la différence s'étant perdue entraînée par le courant de l'acide carbonique employé.

Analyse. — $0^{gr},1656$ du monochlorure d'indium ont donné, après traitement par l'eau, dans la solution $0^{gr},1606$ de chlorure d'argent contenant $0^{gr},0397$ de chlore, et $0^{gr},0575$ d'oxyde d'indium ou $0^{gr},04746$ du métal, pendant que l'indium métallique précipité était égal à $0^{gr},0790$.

Ou, pour 100 :

	Trouvé.		Calculé.	
Indium, à l'état métallique....	47,41	76,37	50,82	76,23
Indium, à l'état d'oxyde dissous....................	28,66		25,41	
Chlore......................		23,98		23,77
		100,35		100,00

Densité de vapeur du monochlorure d'indium.

TABLEAU III.

EXPÉRIENCES.	TEMPÉRATURE de l'expérience.	DÉTERMINATION de la densité de vapeur.			OBSERVATIONS.
		Chlorure pesé.	Volume du gaz chassé à 0° et $0^m,760$.	Densité trouvée.	
	o C.	gr	cc		
1.....	1300-1400	0,0660	9,224	5,534	Dans des vases en porcelaine.
2.....	1100-1150	0,0536	7,826	5,296	
3.....	1200-1300	0,0549	7,894	5,377	

La densité de vapeur exigée par la formule du chlorure InCl est égale à 5,140.

Le chlorure employé dans l'expérience 1 ne fut pas préparé de la manière mentionnée ci-dessus, dans un tube scellé, mais par distillation réitérée du dichlorure sur le métal dans un courant d'acide carbonique. Par conséquent, il contenait sans doute un peu de dichlorure inaltéré, et la valeur de la densité s'en est trouvée un peu plus grande.

La série complète des chlorures d'indium que nous venons de décrire donne une preuve intéressante de ce fait qu'un métal du troisième groupe du système naturel des éléments dans des combinaisons très bien caractérisées peut agir comme élément mono-, di- et trivalent, les déterminations de la densité de vapeur communiquées ci-dessus mettant hors de doute qu'il existe trois chlorures indépendants d'indium : InCl, $InCl^2$ et $InCl^3$. D'ailleurs, le mode de décomposition des deux chlorures inférieurs avec l'eau est d'un intérêt particulier. Excepté quelques chlorures d'or indiqués, c'est à peine s'il existe des exemples où un chlorure inférieur par l'élimination du métal se transforme spontanément en un chlorure supérieur. Cette particularité des mono- et dichlorures d'indium nous montre que l'indium agit décidément ou bien plutôt exclusivement comme l'élément trivalent dans une solution aqueuse, quoique aux températures élevées, comme mono- et divalent, il puisse former des combinaisons beaucoup plus stables.

II. — *Chlorures de gallium.*

Il est bien connu que M. Lecoq de Boisbaudran [1], à qui l'on doit la découverte de cet élément, a montré qu'il en

---

[1] Wurtz, *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*. Article *Gallium*, par M. Lecoq de Boisbaudran.

existe deux chlorures différents, dont il est porté à considérer le supérieur comme hexachlorure digallique Ga^2Cl^6 et l'inférieur comme dichlorure gallique $GaCl^2$, conformément aux vues prédominantes à l'époque de la découverte sur la constitution des chlorures de fer et d'aluminium. Les déterminations qu'il a exécutées selon le procédé Dumas semblèrent aussi confirmer cette composition ; mais M. Friedel a obtenu, selon la méthode de V. Meyer, des valeurs indiquant la formule plus simple.

		° C.	
Lecoq de Boisbaudran	13,4	à 247	Point d'ébullition 215°-220° C.
»	11,9	à 273	
»	10,0	à 350	
»	7,8	à 440	
Friedel	8,5	à 350	
»	6,6	à 440	

tandis que la valeur calculée de la densité de vapeur est égale à 12,16 pour le chlorure Ga^2Cl^6 et à 6,8 pour $GaCl^3$.

M. Lecoq de Boisbaudran a eu la complaisance de nous fournir des matériaux, pour nous mettre en état de fixer le poids moléculaire vrai de ce chlorure ; la densité de vapeur du chlorure inférieur de gallium étant inconnue jusqu'ici, nous avons pu faire, en outre, deux expériences avec cette combinaison.

a. Trichlorure de gallium $GaCl^3$.

Contrairement à l'indium, mais comme à l'aluminium, le gallium métallique forme du trichlorure, si l'on fait agir sur lui le gaz chlorhydrique. L'action se produit déjà à une douce chaleur, pendant que le métal se maintient tout à fait inaltéré à la température ordinaire. Avec dégagement d'hydrogène, on obtient à chaud un liquide limpide, incolore, très réfringent, qui, chauffé un peu

plus fort, se volatilise en déposant dans le tube des cristaux blancs en aiguilles longues, immédiatement en avant de la flamme. Le métal s'y transforme en chlorure sans résidu; mais en distillant le produit dans un courant d'acide carbonique, pour éloigner l'acide chlorhydrique qui y adhère encore, nous avons observé dans le tube des traces d'un corps moins volatil, d'un jaune brun, qui se décolora tout de suite dans le gaz chlorhydrique. Selon notre conviction, on peut à peine attribuer la formation de ce corps aux impuretés éventuelles du métal employé; il se peut que ce soit un chlorure inférieur, inconnu jusqu'ici et analogue au monochlorure d'indium. M. Lecoq de Boisbaudran a remarqué certainement que le dichlorure de gallium, traité avec une grande quantité d'eau, sépare un corps brun ou gris, lequel abandonné sous l'eau dégage du gaz et se dissout dans l'acide chlorhydrique en produisant une vive effervescence; mais il est porté à regarder ce corps, qui n'a pas été analysé, comme un oxyde inférieur de gallium. Nous pensons que c'est avec plus de vraisemblance le monochlorure de gallium qui peut peut-être se former selon l'analogie

$$2\,GaCl^2 = GaCl^3 + GaCl$$

et qu'il est identique à la combinaison d'un jaune brun, que nous avons observée aussi en petites quantités, en préparant le dichlorure de gallium (*voir* ci-dessous II *b*). Pour savoir si cette supposition est fondée, il faut attendre jusqu'à ce qu'on puisse travailler avec des quantités plus grandes que celles dont nous avons disposé.

Synthèse. — Chauffé dans un courant modéré de gaz chlorhydrique pur et sec, le gallium métallique dégagea les quantités suivantes d'hydrogène à 0° C. et $0^m,760$:

Expériences.	Métal pesé.	Hydrogène trouvé.		Hydrogène calculé.	
		cc	gr	cc	gr
1...	0,0236	11,57	0,001036	11,30	0,001012
2...	0,0220	10,86	0,000973	10,54	0,000944

Densité de vapeur du trichlorure de gallium.

TABLEAU IV.

EXPÉRIENCES.	TEMPÉRATURE de l'expérience.	DÉTERMINATION de la densité de vapeur. Chlorure pesé.	Volume du gaz chassé à 0° et 0m,760.	Densité trouvée.	OBSERVATIONS.
	o C.	gr	cc		
1.....	350	0,0543	4,748	8,846	Dans la vapeur de mercure.
2.....	440	0,0521	6,585	6,118	Dans la vapeur de soufre.
3.....	606	0,0562	7,074	6,144	Dans la vapeur de chlor. stanneux.
4.....	1000-1100	0,0567	8,457	5,185	Dans le fourneau et vase de platine.

La densité de vapeur, qui se calcule de la formule $GaCl^3$, est égale à 6,081.

Si nous comparons ces déterminations à celles qui sont citées ci-dessus, il est évident que le trichlorure de gallium, tout comme les chlorures de glucinium, d'aluminium, etc., a une densité de vapeur plus grande que la normale aux températures les plus basses employées; pourtant, déjà à 440° C., il atteint la valeur théorique et conserve la même dans la vapeur de chlorure stanneux à 606° C., pour se dissocier aux températures encore plus hautes, tout comme plusieurs autres trichlorures. Les valeurs différentes que M. Lecoq de Boisbaudran et

M. Friedel ont obtenues à une même température d'expérience dépendent sans doute des méthodes différentes employées par les deux expérimentateurs.

b. Dichlorure de gallium $GaCl^2$.

Selon M. Lecoq de Boisbaudran [1], on peut obtenir ce chlorure en chauffant le métal en excès dans du chlore. Nous avons préféré préparer des quantités pesées du métal de la même manière que le monochlorure d'indium, en faisant agir $0^{gr},0352$ de gallium sur le trichlorure formé avec $0^{gr},0170$ de métal, quantités adoptées pour en dériver non seulement le dichlorure, mais éventuellement aussi le monochlorure de gallium. La réaction s'étant passée après un échauffement prolongé, le tube, hermétiquement scellé, fut ouvert et l'on en distilla un chlorure incolore dans un courant d'acide carbonique, après quoi on y retrouva un petit globule métallique pesant $0^{gr},0225$. Le trichlorure se serait uni ainsi à $0^{gr},0042$ de plus du métal que la formation du dichlorure ne l'exige. Mais nous remarquerons que plusieurs globules métalliques extrêmement petits s'étaient trouvés encore dans le tube sans pouvoir être recueillis ou pesés, et que le corps d'un jaune brun, mentionné déjà ci-dessus (II *a*), s'était déposé dans le tube, substance que nous sommes disposés à regarder comme le monochlorure de gallium, puisqu'il se décolore instantanément tant dans l'acide chlorhydrique que dans le chlore, formant des gouttelettes incolores qui se solidifient en se refroidissant et se volatilisent à une température peu élevée, c'est-à-dire présentent les propriétés connues du trichlorure.

Le dichlorure de gallium, préparé ainsi, est à chaud un liquide limpide et très réfringent qui se solidifie à la tem-

---

[1] *Loc. cit.*

pérature ordinaire et, chauffé plus fort, se volatilise pour déposer des cristaux blancs dans le tube immédiatement en avant de la flamme.

Les vapeurs du dichlorure, ainsi que celles du trichlorure, donnent à l'air d'épaisses fumées.

Densité de vapeur du dichlorure de gallium.

TABLEAU V.

EXPÉRIENCES	TEMPÉRATURE de l'expérience.	DÉTERMINATION de la densité de vapeur.			OBSERVATIONS.
		Chlorure pesé.	Volume du gaz chassé à 0° et $0^m,760$.	Densité trouvée.	
	o C.	gr	cc		
1.....	1000-1100	0,0402	6,450	4,823	Dans des vases en porcelaine.
2.....	1300-1400	0,0464	10,060	3,568	

La valeur de la densité de vapeur qui se calcule de la formule $GaCl^2$ est égale à 4,859.

Le dichlorure de gallium n'est donc pas de la même stabilité à la température élevée que le dichlorure d'indium; au blanc, il se décompose d'après l'expérience 2, fait qui dépend sans doute de la formation de chlore libre et d'un monochlorure, dont l'existence est rendue encore plus probable par là. Selon notre expérience, les chlorures métalliques ne se dissocient avec l'accroissement de la température que dans le cas où il existe un chlorure inférieur plus stable de l'élément en question. Ainsi, nous n'avons obtenu que des valeurs correspondant à la théorie dans nos expériences sur le monochlorure d'indium, les dichlorures de glucinium et de fer, etc., tandis que chaque chlorure examiné par nous, à côté duquel se trouvent des chlorures inférieurs, nous a toujours donné,

aux températures les plus élevées, une valeur fort inférieure au nombre calculé.

III. — *Remarques sur la valence des éléments du groupe d'aluminium.*

Les éléments du troisième groupe du système naturel, dont nous avons examiné jusqu'ici les chlorures, forment avec le chlore les combinaisons suivantes :

	Monochlorure.	Dichlorure.	Trichlorure.
Aluminium ...	Manque.	Manque.	$AlCl^3$, cristaux incolores non fusibles sous la pression ordinaire.
Gallium	Existence douteuse.	$GaCl^2$, cristaux incolores et fusibles.	$GaCl^3$, cristaux incolores et fusibles.
Indium	$InCl$, masse roussâtre; à l'état fondu, d'un rouge brun.	$InCl^2$, cristaux incolores; à l'état fondu, liquide jaune.	$InCl^3$, cristaux incolores non fusibles.

Il faut noter d'abord que l'aluminium et le gallium déplacent 3^{at}, l'indium 2^{at} et le thallium [1] 1^{at} de l'hydrogène du gaz chlorhydrique sec. De plus, avec l'accroissement de poids atomique, il se présente dans ce groupe une tendance évidente des éléments à former plusieurs combinaisons avec le chlore. L'aluminium nous a donné un seul chlorure, pendant que le gallium peut former au moins deux, l'indium trois et le thallium quatre chlorures distincts :

$$TlCl, \quad Tl^2Cl^3, \quad TlCl^2 \quad \text{et} \quad TlCl^3.$$

(¹) Selon M. Lepsius, *Berl. Ber.*, t. XXI, p. 556; 1888.

La question, si intéressante au point de vue théorique, de savoir si l'aluminium est exclusivement trivalent ou non vis-à-vis du chlore, a déjà été traitée par quelques expérimentateurs français. Dans les expériences exécutées par MM. Troost et Hautefeuille ([1]), Hautefeuille et Perrey ([2]), Friedel et Roux ([3]) sur l'action qu'exerce le chlorure d'aluminium sur l'aluminium métallique aux températures différentes, tant élevées qu'inférieures, ils ont certainement pu constater que le métal se recouvre d'une matière foncée et les parois du vase employé d'une poudre grise ou d'un miroir métallique, substances qui, selon l'opinion de MM. Friedel et Roux, contiennent un sous-chlorure d'aluminium. Cependant, il faut attribuer sans doute la formation de ces corps aux traces de silicium présentes, le silicium s'y retrouvant dans tous les cas ou au moins dans la plupart. MM. Friedel et Roux ont observé aussi que le chlorure de silicium réagit au rouge sombre sur l'aluminium, en donnant du chlorure d'aluminium et du silicium.

Pour éclaircir davantage ce point, nous avons préparé du trichlorure d'aluminium selon notre procédé ordinaire, en chauffant doucement une quantité pesée du métal dans un courant de gaz chlorhydrique. Le trichlorure formé, réagissant sur une lame très mince du métal aussi pesée, action qui se passa dans un tube de verre scellé et chauffé sur la flamme libre, se liquéfia tout de suite sous la haute pression dominante. Par l'action de ce liquide et de ses vapeurs, la lame d'aluminium s'est couverte à sa surface d'un enduit gris sans subir, du reste, de changement apparent. En chauffant seulement un des bouts du tube court, le chlorure se déposa dans l'autre,

---

([1]) *Comptes rendus*, t. C, p. 1221; 1885.
([2]) *Ibid.*
([3]) *Ibid.*, t. C, p. 1191; 1885.

moins chaud, en tables hexagonales, brillantes et bien développées, tout à fait de l'aspect du trichlorure d'indium. Après avoir fini l'action et sublimé le chlorure dans un des deux bouts du tube, on l'a ouvert et on en a retiré le métal résidu, recouvert seulement de traces de chlorure d'aluminium. Jeté dans l'eau, le métal reprit son éclat métallique, en occasionnant une effervescence momentanée. Séchée, la lame d'aluminium fut pesée, mais son poids ne s'était diminué que de quelques dixièmes de milligramme. Cette perte très faible s'explique simplement par le fait que les traces présentes du chlorure de silicium ont agi sur l'aluminium en formant du trichlorure d'aluminium et du siliciure d'aluminium, lequel s'était déposé sur le métal en forme de substance grise.

Nous pensons donc qu'il n'y a aucune raison de présumer l'existence d'un chlorure d'aluminium inférieur à $AlCl^3$. Certainement, MM. Friedel et Roux (1) sont portés à croire que le corps se produisant de la manière mentionnée est un sous-chlorure d'aluminium, parce qu'il contient du chlore ; mais MM. Hautefeuille et Perrey (2) ayant démontré simultanément qu'il se forme plusieurs oxychlorures d'aluminium, en faisant passer du chlorure d'aluminium en vapeur sur de l'aluminium métallique dans un tube de verre, traversé par un courant d'oxygène pur au-dessous du rouge, on pourrait soupçonner que le chlore trouvé dépend du fait que l'oxygène ne serait pas entièrement exclu dans ces expériences. La densité de vapeur du trichlorure d'aluminium (3), déterminée par nous à des températures très différentes, témoigne aussi contre l'existence d'un chlorure inférieur d'aluminium.

---

(1) *Loc. cit.*

(2) *Loc. cit.*

(3) *Loc. cit; voir* aussi les remarques ci-dessus sur le dichlorure de gallium.

IV. — *Chlorure ferreux* $FeCl^2$.

La densité de vapeur du chlorure ferreux a été déterminée par M. V. Meyer (¹) dans des conditions différentes, tant dans une atmosphère d'azote que dans le gaz chlorhydrique. Dans la dernière série d'expériences, il a obtenu les valeurs 6,38 et 6,67, moyennes à peu près entre celles qui correspondent aux formules Fe^2Cl^4 et $FeCl^2$ ou 8,750 et 4,375. Le chlorure prit brusquement l'état gazeux au rouge blanc, et les résultats des deux expériences concordent passablement.

Les valeurs trouvées, dit de plus l'auteur, prouvent que le chlorure ferreux aux températures basses se compose des molécules de la formule Fe^2Cl^4, qui se décomposent en molécules $FeCl^2$ avec l'accroissement de la chaleur; mais la température n'était pas assez intense dans ses expériences pour atteindre cette dernière valeur. M. Meyer pense qu'il faut examiner de nouveau la question rigoureusement, en employant des vases de platine, d'autant que nous avons mis à jour l'influence nuisible qu'exerce l'emploi des vases en verre ou en porcelaine dans des expériences avec le chlorure de glucinium. Cependant il a observé lui-même que le vase demeure tout à fait inattaqué en sublimant le chlorure ferreux dans un tube de verre.

Sur l'invitation de M. Meyer, nous avons soumis cette question à un nouvel examen et nous avons pensé qu'il faut être fixé avant tout sur le point de savoir si la densité de vapeur du chlorure ferreux tend vers une limite définitive aux températures très élevées. Après avoir obtenu, dans deux expériences citées ci-dessous et faites dans des conditions un peu différentes, des valeurs tout à fait correspondantes (jusqu'à quelques unités de la seconde décimale près), non seulement entre elles, mais aussi aux nombres tirés de la formule $FeCl^2$, nous considérons

(¹) *Berl. Ber.*, t. XII, p. 1195; 1879, et t. XVII, p. 1335; 1884.

comme tranchée la question sur la constitution du chlorure ferreux, en tant que sa vapeur, selon les déterminations de M. Meyer et conformément à presque tous les chlorures examinés par nous, par exemple $GlCl^2$, $AlCl^3$ et plusieurs combinaisons mentionnées dans ce Mémoire, a une constitution plus compliquée aux températures inférieures pour se résoudre au blanc en molécules de la composition normale $FeCl^2$.

Dans les expériences qui suivent, nous avons employé des vases en porcelaine de Bayeux, ayant observé, tout comme M. Meyer, que la vapeur du chlorure ferreux n'exerce aucune influence sur le verre. Après l'expérience, la substance s'était dissoute sans résidu dans l'eau sous forme de chlorure ferreux inaltéré.

Pour les expériences, nous avons préparé ce chlorure dans un tube de platine, en y chauffant assez fort un fil de fer doux dans un courant d'acide chlorhydrique pur et sec ; le chlorure se déposa dans le bout antérieur du tube, immédiatement avant la flamme, sous la forme d'une masse fondue, cristalline, de la couleur du fer spathique. Renfermée dans une petite capsule de platine, selon notre procédé ordinaire, elle fut employée dans les expériences qui suivent.

Densité de vapeur du chlorure ferreux.

TABLEAU VI.

EXPÉRIENCES.	TEMPÉRATURE de l'expérience.	DÉTERMINATION de la densité de vapeur.			OBSERVATIONS.
		Chlorure pesé.	Volume du gaz chassé à 0° et 0m,760.	Densité trouvée.	
	o C.	gr	cc		
1.....	1300-1400	0,0428	7,611	4,340	Le chlorure prit brusquement l'état gazeux.
2.....	1400-1500	0,0388	6,992	4,292	

Le nombre que l'on déduit de la formule $FeCl^2$ est égal à 4,375.

V. — *Chlorures de chrome.*

On en connaît deux, dont on a exprimé jusqu'ici la composition par les formules Cr^2Cl^6 et $CrCl^2$, conformément aux combinaisons correspondantes de fer. Ni l'un ni l'autre n'a été examiné jusqu'ici quant à la densité de sa vapeur. Il nous semblait donc d'un intérêt particulier de comparer ces chlorures avec ceux mentionnés ci-dessus.

a. *Trichlorure de chrome* $CrCl^3$.

Pendant le dernier Congrès des naturalistes à Wiesbaden, nous nous sommes arrêtés à la belle collection des préparations chimiques diverses de M. H. Deibel, à Hanau, parmi lesquelles se trouvait aussi le chlorure chromique, sublimé en cristaux écailleux magnifiques. Lui ayant demandé la substance nécessaire pour nos expériences, ce nous est un plaisir de pouvoir constater la pureté parfaite du chlorure par les expériences de réduction qui suivent. Il contient seulement un peu d'humidité, absorbée de l'air, qu'il faut chasser d'abord en le chauffant légèrement dans un courant d'acide carbonique pur et sec, avant de peser pour la détermination. Le chlorure chromique est placé dans une capsule de platine, dans le cas où l'on emploie le cylindre de même métal pour l'expérience; en l'exécutant dans des vases en porcelaine, nous avons employé un petit morceau d'une pipe de terre, à laquelle nous avons donné une forme convenable, et l'avons fermé à un bout par un bouchon de kaolin avant sa calcination au chalumeau à bouche.

Densité de vapeur du trichlorure de chrome.

TABLEAU VII.

EXPÉRIENCES.	DÉTERMINATION de la température.			DÉTERMINATION de la densité de vapeur.			OBSERVATIONS.
	Volume du gaz chassé.	Température du tube à mesurer.	Température d'expérience calculée.	Chlorure pesé.	Volume du gaz chassé à 0° et 0m,760.	Densité trouvée.	
	cc	o C.	o C	gr	cc		
1...	95,802	91	1065	0,0864	10,890	6,135	Dans l'expér. 1 la substance prit l'état gazeux assez lentement, mais dans les autres brusquement. Les exp. 5-7 sont faites dans des vases en porcelaine.
2...	98,888	13,6	1191	0,0859	12,049	5,517	
3...	98,824	9,8	1277	0,0882	12,581	5,421	
4...	101,420	14,6	1347	0,0791	12,670	4,827	
5...	»	»	1100-1200	0,0578	7,890	5,670	
6...	»	»	1250-1350	0,0498	7,440	5,177	
7...	»	»	1350-1400	0,0638	10,770	4,580	

Pour le chlorure $CrCl^3$, la densité de vapeur se calcule égale à 5,478.

Selon ces déterminations, le chlorure chromique a ainsi une densité de vapeur entièrement conforme au nombre théorique à 1200°-1300° C. La substance prenant l'état gazeux assez lentement à 1065° C. et la valeur trouvée étant trop grande, il n'y a probablement aucune température inférieure à laquelle un chlorure de la formule acceptée jusqu'ici, ou Cr^2Cl^6, puisse exister à l'état gazeux complet de la densité 10,956. Aux températures plus hautes que 1300° C., on obtient des nombres trop petits, fait auquel on peut aussi s'attendre par suite de la décomposition en chlore libre et dichlorure qu'il y subit sans doute.

b. Dichlorure de chrome $CrCl^2$.

Nous avons préparé cette combinaison en chauffant le chlorure chromique dans un courant d'hydrogène pur et sec à une chaleur assez basse pour que le tube de verre ne fût pas incandescent.

Expérience de réduction. — $0^{gr},2927$ de trichlorure sec ont donné $0^{gr},2274$ de dichlorure, quantité correspondant tout à fait à celle que la théorie exige.

Le dichlorure employé aux déterminations de la densité de vapeur fut préparé de la manière suivante. On réduisit chaque fois une quantité pesée de trichlorure sec par de l'hydrogène jusqu'au point où l'acide chlorhydrique cessa de se présenter au-dessus de la soupape en mercure de l'appareil de réduction; puis on introduisit promptement la capsule avec la substance dans un petit tube en verre bien fermé que l'on pesa, obtenant toujours des résidus de réduction correspondant tout à fait à la valeur exigée par la théorie.

Le dichlorure de chrome préparé de cette manière est d'un blanc tirant sur le gris. C'est le moins volatil de tous les chlorures métalliques que nous avons examinés, prenant l'état gazeux assez lentement, même à la température la plus intense qu'on puisse produire dans notre fourneau à l'aide d'une lampe à seize becs, fabriquée par Rohrbeck et Luhme, à Berlin, et alimentée avec du gaz d'éclairage et de l'air à 2^{atm}.

Densité de vapeur du dichlorure de chrome.

TABLEAU VIII.

EXPÉRIENCES.	TEMPÉRATURE de l'expérience.	DÉTERMINATION de la densité de vapeur.			OBSERVATIONS.
		Chlorure pesé.	Volume du gaz chassé à 0° et $0^m,760$.	Densité trouvée.	
	o C.	gr	cc		
1.....	1300-1400	0,0545	5,403	7,800	Dans des vases en porcelaine.
2.....	1400-1500	0,0561	5,960	7,278	
3.....	1500-1600	0,0551	6,847	6,224	

La densité de vapeur, tirée de la formule du chlorure $CrCl^2$, est égale à 4,256.

On a ainsi trouvé une valeur notablement plus grande que la théorie ne le demande. Cependant, les trois expériences présentant une diminution continuelle de la densité avec l'accroissement de la chaleur, il est hors de doute que le dichlorure de chrome, quant à sa densité de vapeur, est un pendant du chlorure ferreux, avec cette différence seule qu'il est volatil à une température bien plus haute, et passe à peine à l'état gazeux normal, même à la chaleur la plus intense qu'on puisse produire.

SUR LE NOM DU BRONZE;

PAR M. BERTHELOT.

On sait que le bronze était désigné par les Grecs sous le nom de χαλκός, qui s'appliquait aussi au cuivre pur et aux alliages divers que ce métal forme en s'unissant avec l'étain, le plomb et le zinc. L'*æs* des Latins avait à peu près la même signification compréhensive, et embrassait également les alliages multiples que nous réunissons sous les noms, complexes eux-mêmes, de *bronzes* et de *laitons*. Le χαλκός et l'*æs* sont connus depuis une haute antiquité, et leur emploi, dans la fabrication des armes spécialement, remonte aux époques préhistoriques. Ces noms anciens ont été remplacés depuis par des mots plus modernes, tels que celui d'*airain*, c'est-à-dire *æramen*, dérivé de *æs*, dont le sens est également extensif; celui de *cuivre*, c'est-à-dire du χαλκὸς κύπριος, dénommé d'après son lieu d'origine (Chypre), et désignant tantôt le métal pur (*cuivre rouge*), tantôt ses alliages (*cuivre jaune*, *blanc*, etc.); enfin les noms déjà cités de *bronze* et de *laiton*.

L'origine de ces derniers mots a donné lieu à bien des controverses; mais en ce qui touche le laiton, la question semble tranchée. Le mot *laiton,* d'après du Cange, dont je partage l'opinion, vient de l'antique *electrum.* A l'origine ce dernier s'appliquait à un alliage d'or et d'argent, appelé également *asèm* par les Égyptiens, et dont l'imitation est devenue le point de départ des travaux et des illusions des alchimistes (¹). Par une transition facile à justifier, le nom d'*electrum* finit par désigner les alliages dont la couleur imitait l'or, tels que le laiton; il ne me paraît pas nécessaire de m'étendre davantage sur ce point.

Au contraire, une grande obscurité entoure l'origine et l'étymologie du mot *bronze.* Les citations les plus anciennes qui en aient été faites, à ma connaissance, sont celles de du Cange (*Glossarium mediæ et infimæ latinitatis*). On y trouve les mots *bronzium* et *bronzinum,* empruntés à une chronique latine de Plaisance, écrite dans les premières années du XVᵉ siècle et publiée par Muratori (t. XVI). Du Cange cite également un ouvrage grec anonyme, *De locis Hierosol.,* Ch. VIII : δύο πόρτας προύτζινες; mais l'auteur de cet ouvrage, d'après sa langue, ne paraît pas plus ancien que le précédent, s'il n'est même plus moderne.

Le mot *bronze* a été adopté d'ailleurs par toutes les langues néolatines : *bronzo,* en italien; *bronce,* en espagnol, etc., et il est employé couramment à partir du XVIᵉ siècle. L'anglais *brass,* airain, y est rattaché par certains auteurs; mais ceci est douteux.

En tous cas, l'origine et l'étymologie du mot *bronze* sont incertaines. Muratori, du Cange et, d'après eux, Diez, ont pensé que ce nom a été donné au métal en raison de sa couleur. Muratori le rapproche des mots

(¹) Voir *Origines de l'Alchimie,* p. 215.

brunizzo, bruniccio, diminutifs du mot *bruno*, brun en français; mais avec un déplacement d'accent qui fait quelque difficulté. Du Cange a mis en avant le mot de basse latinité *bruntus,* qui figure comme nom de couleur dans le Glossaire d'Ælfricus, auteur du xe siècle. Diez en a rapproché encore les mots *brunst,* incandescence en allemand; et *bronza,* charbon incandescent (c'est-à-dire notre *braise*), en dialecte vénitien. M. Pictet s'est attaché surtout à ce dernier rapprochement, qui rattachait le sens original du mot, non à une idée de couleur, mais à une idée d'ignition.

Je n'ai pas qualité pour intervenir dans un semblable débat; mais il me semble utile de reproduire ici un texte de la Collection des Alchimistes grecs, lequel est le plus ancien texte, je crois, où le bronze se trouve formellement désigné sous ce nom.

Voici le titre du morceau (V, xvi) :

Εἰ θέλεις ποιῆσαι φούρμας καὶ τύλους ἀπὸ βροντησίου, ποίει οὕτως.

« Si tu veux fabriquer des formes en creux et en relief avec du bronze, opère comme il suit. »

Il s'agit d'une recette d'atelier pour faire des moulages en bronze. Le sens même du mot βροντήσιον est donné avec certitude quelques lignes plus loin, par la phrase suivante :

Ἡ δὲ συγκέρασις τοῦ βροντησίου ἐστὶν οὕτως · ἰοῦ κυπρίου λίτρα α', κασσιτέρου καθαροῦ γ° β'.

« Quant à l'alliage du bronze, on l'obtient ainsi : rouille de cuivre de Chypre, une livre; étain pur, deux onces. »

La langue de ce morceau est celle d'un artisan du moyen âge; mais il est transcrit dans le manuscrit 299 de la bibliothèque de Saint-Marc, à Venise, lequel remonte au xie siècle de notre ère. On ne saurait donc abaisser davantage la date du nom du bronze. Cette date remonte

même probablement plus haut; le morceau paraissant tiré d'un grand Manuel de Chimie byzantin, malheureusement perdu, mais dont le titre nous a été conservé dans d'autres manuscrits. Ce serait donc dans un extrait de cet ouvrage que le nom de bronze nous est venu sous sa forme la plus ancienne : βροντήσιον.

Il existe deux passages de Pline favorables à l'interprétation d'après laquelle le nom du bronze serait dérivé d'un nom de lieu, à savoir de Brundusium : *æs Brundusinum,* « airain de Brindes »; de même que l'*æs Corinthium*, airain de Corinthe; l'*æs Ægineticum,* airain d'Égine; l'*æs Deliacum,* airain de Délos; l'*æs Cyprium,* airain de Chypre; toutes dénominations qui figurent dans Pline et chez les auteurs anciens. Les passages que je signale ici se rapportent à la fabrication des miroirs de bronze : *Specula optima apud majores fuerant Brundusina, stanno et ære mixtis* (*H. N.,* Liv. XXXIII, Ch. IX, § 45). « Les meilleurs miroirs chez les anciens étaient ceux de Brundusium, obtenus par l'alliage du cuivre et de l'étain ». L'auteur ajoute : « On leur préfère les miroirs d'argent, fabriqués d'abord par Pasitèles, au temps du grand Pompée ». Pline dit encore : *Specula etiam ex eo laudatissima Brundusi temperabantur...* (*H. N.*, Liv. XXXIV, Ch. XVII, § 48).

« On a mélangé aussi (l'étain) dans la fabrication des miroirs très estimés de Brundusium, jusqu'à l'époque où tout le monde, même les servantes, commencèrent à se servir de miroirs d'argent. »

Il a donc existé à Brundusium une fabrication de bronze pour miroirs.

Une certaine composition de cet alliage fournit, en effet, un métal facile à polir et susceptible de refléter les objets. Nous possédons dans nos musées plusieurs miroirs de ce genre; quelques-uns même remontent à la vieille Égypte. Ceci étant établi, on conçoit que le nom

de Brundusium, de même que celui de Chypre ou de Corinthe, ait pu s'appliquer à une variété d'airain. L'*æs Brundusinum* serait devenu le bronze, de même que l'*æs Cyprium* est devenu le cuivre. Je laisse la décision de ces problèmes étymologiques aux gens compétents, m'étant borné à rapporter des renseignements nouveaux, et des données plus anciennes que celles qui avaient été publiées jusqu'à présent.

1588

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XV (6e SÉRIE).

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XV (6e SÉRIE).

11420 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.

Pl. I

t ult Deslandres.

Groupe violet)

400

80

20

10 Longueurs d'onde

200

50 H 6 50 60 70 80 90 500

N

Groupe (2

Groupe

50 H 60 50 60 70 80 90 500

N

Groupe

Imp. Lemercier & Cie

